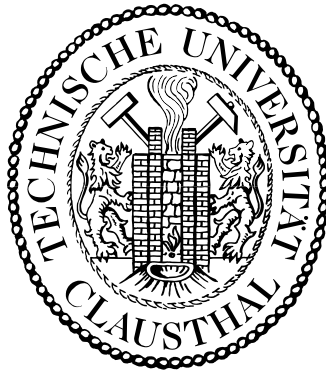


Zum Verhalten der Kupfer-Nickellegierung Marinel unter Zugbelastung in korrosiven Medien



Dissertation

zur Erlangung des Grades eines
Doktor-Ingenieurs

vorgelegt von

Dipl.-Ing. Norbert Hort

aus

Bad Lauterberg im Harz

genehmigt von der

Fakultät für Bergbau, Hüttenwesen und Maschinenwesen der
Technischen Universität Clausthal

Tag der mündlichen Prüfung 12.04.2002

Vorsitzender der Prüfungskommission: Prof. Dr.-Ing. R. Weichert
1. Berichterstatter: Prof. Dr. B. L. Mordike
2. Berichterstatter: Prof. Dr.-Ing. K. U. Kainer

Danksagung

Herrn Prof. Dr. phil. B. L. Mordike möchte ich dafür danken, daß er mir die Möglichkeit gegeben hat, am Institut für Werkstoffkunde und Werkstofftechnik der Technischen Universität Clausthal diese Arbeit durchzuführen. Auch bedanke mich für die Betreuung und die rege Anteilnahme und die stetige Bereitschaft Fragen zu diskutieren und mir bei der Lösung auftretender Probleme zu helfen.

Prof. Dr.-Ing. K. U. Kainer danke ich für die Übernahme des Koreferates und seine stetige Ermutigung zur Vollendung dieser Arbeit ebenso wie die hilfreichen Anregungen und die intensive Durchsicht der Arbeit.

Weiterhin gilt mein Dank den Mitarbeitern des Institutes für Werkstoffkunde und Werkstofftechnik, ohne die ein erfolgreicher Abschluß der Arbeit undenkbar gewesen wäre. Auch bedanke ich mich bei den Mitarbeitern und Kollegen des Zentrums für Magnesiumtechnologie des GKSS Forschungszentrums Geesthacht GmbH für die Nachsicht, die sie mit mir zum Abschluß dieser Arbeit mit mir hatten. Dies gilt im besonderen für Dipl.-Phys. H. Dieringa und Dr.-Ing. C. Potzies.

Danken möchte ich auch meinen Eltern für die stetige Unterstützung und Ermutigung.

Kurzfassung

Der Einfluss von Korrosion spielt eine grosse Rolle bei der Auslegung von technischen Geräten oder Bauwerken. Man vermag dabei den Einfluss gleichmässiger Korrosion abzuschätzen, nicht jedoch das Verhalten des Werkstoffes unter einer Belastung. Diese Belastung kann dabei sowohl durch die Konstruktion, die Belastung im Betriebszustand als auch durch Eigenspannungen hervorgerufen werden. Im Fall einer Zugbeanspruchung im korrosiven Medium spricht man auch von Spannungsrisskorrosion (SpRK). Hier sind im wesentlichen die Art des Werkstoffes, seine Vorgeschichte, daß heisst die Art der Herstellung und Weiterverarbeitung, sowie die Umgebung von größter Bedeutung. Man spricht auch von einem spezifischen Medium, daß vorhanden sein muss, um SpRK auszulösen. Dabei spielen neben den genannten noch eine Reihe weiterer Parameter eine Rolle. Neben dem Werkstoff ist es vor allem in der Regel ein bestimmtes einzelnes Ion eine Kombination mehrerer Ionensorten, in bestimmter Konzentration und bei festgelegter Temperatur, das SpRK auslösen kann. In einem korrosiven Medium kann es zudem auch zur Abscheidung von Wasserstoff kommen, der unter gewissen Umständen zur Versprödung und damit auch zur SpRK beitragen kann. Wesentlich ist dabei vor allem das richtige Zusammentreffen aller Parameter. Liegt dieses Zusammentreffen nicht vor, so tritt SpRK in aller Regel nicht auf.

SpRK ist bei einer Reihe von Werkstoffen bekannt. Dies sind unter anderem Stähle, bei denen z. B. Cl^- - oder S^{2-} -Ionen Auslöser für SpRK sein können oder auch Cu-Basislegierungen, bei denen SpRK oft in ammoniakalischen Lösungen auftritt. In beiden Fällen wurde auch wasserstoffinduzierte SpRK beobachtet. Im Fall von Kupfer-Nickellegierungen wurde bisher jedoch davon ausgegangen, dass diese immun gegenüber SpRK sind, bei der kommerziellen Cu-Ni-Legierung Marinel wurde sogar Immunität gegenüber Wasserstoffversprödung beobachtet. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit werden eine Reihe unterschiedlicher Medien auf ihre spezifische Wirkung zur Auslösung von SpRK im Fall von Marinel untersucht. Als maximale Prüftemperatur wurde 80°C festgelegt, die Dehnrage wurde bei $1.25 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$ festgesetzt. Als Prüfverfahren dienten Slow-Strain-Rate-Tensile- (SSRT) Tests. Es kann gezeigt werden, daß auch im Fall der als immun gegenüber SpRK angesehenen Cu-Ni-Legierung Marinel S^{2-} -Ionen, hohe Konzentrationen von Cl^- -Ionen bzw. eine gesättigte MgClO_4 -Lösung SpRK auslösen können. Wesentlich ist dabei vor allem auch die Umgebungstemperatur (80°C) wie auch die thermomechanische Vorgeschichte des Werkstoffes sowie die Einsatzbedingungen.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Theorie	3
2.1	Thermomechanische Behandlung	3
2.2	Korrosion	6
2.3	Wasserstoffversprödung	13
2.4	Spannungsrißkorrosion	14
2.5	Prüfung der Spannungsrißkorrosion unter konstanter Belastung . .	20
2.6	Prüfung der Spannungsrißkorrosion unter dynamischer Belastung	21
3	Werkstoffe	25
3.1	Kupfer und Nickel	27
3.2	Kupfer-Nickellegierungen	30
3.3	Marinel	42
4	Experimentelles	45
4.1	Herstellung	45
4.2	Probenfertigung	48
4.3	Wärmebehandlungen	50
4.4	Härtemessungen	51
4.5	Zugversuche	51
4.6	Spannungsrißkorrosion	53
4.6.1	C-Ring-Tests	54
4.6.2	SSRT-Versuche	57
4.6.3	Versuchsaufbau	58
4.6.4	Software	61
4.7	Metallografie	63
5	Ergebnisse	65
5.1	Härtemessungen	65
5.2	Zugversuche	65

INHALTSVERZEICHNIS

5.3	C-Ring-Tests	70
5.4	SSRT-Untersuchungen	71
5.5	Metallografie	77
6	Diskussion	91
7	Zusammenfassung	99
	Literatur	102
	Abkürzungen und Formelzeichen	117
	Lebenslauf	119

Kapitel 1

Einleitung

Die vorliegende Arbeit befaßt sich mit dem Verhalten der Kupfer-Nickel-Legierung Marinel unter konstanter Spannung und wechselnden Temperaturen in unterschiedlichen korrosiven Medien. Bei Marinel handelt es sich um eine kommerzielle Legierung der Firma Meighs Ltd. (Stoke-on-Trent, England). Ausgangspunkt der Untersuchungen ist die Gefahr eines Versagens von Marinel durch Spannungsrißkorrosion (SpRK), wenn Marinel als Schraubenwerkstoff in Seewassernanwendungen eingesetzt wird. Das Ziel der Untersuchungen liegt in der Identifikation spezifischer Medien, die Spannungsrißkorrosion hervorrufen können und in der Beeinflussung der Eigenschaften durch geeignete Methoden bei der Herstellung.

Kupfer-Nickel-Legierungen wurden entwickelt, da es sich mit der Zeit herausstellte, daß ein Bedarf an hochkorrosionsbeständigen Legierungen für den Einsatz vor allem in salzhaltigen Umgebungen besteht. Dies gilt sowohl für die Entwicklung von Legierungen für Münzen, wie auch für Legierungen, die in der Schifffahrt oder im Offshore-Bereich von Ölfördereinrichtungen eingesetzt werden. Besonderes Merkmal neben der hohen Korrosionsbeständigkeit war bei Cu-Ni-Legierungen in der Vergangenheit vor allem deren gute Verformbarkeit. Die Folge waren dann allerdings relativ geringe mechanische Festigkeiten im Einsatz. Um erfolgreich mit hochkorrosionsbeständigen, hochfesten Stählen konkurrieren zu können, wurden in der Vergangenheit eine Reihe von Legierungen entwickelt, bei denen Marinel den aktuellen Entwicklungsstand darstellt. Neben Nickel als Hauptlegierungselement kommen in dieser Legierung noch Aluminium, Mangan, Eisen, Chrom und Niob als weitere Legierungselemente zum Einsatz. Insgesamt hat diese Zusammensetzung eine extrem gute allgemeine Korrosionsbeständigkeit zur Folge wie auch mechanische Eigenschaften, die Marinel in Wettbewerb mit Stählen treten lassen, deren Streckgrenze oberhalb von 700 MPa liegen. Seitens der Herstellerfirma von Marinel wird in diesem Zusammenhang ebenfalls eine Streckgrenze von mindestens 700 MPa garantiert.

Neben sehr guten mechanischen Eigenschaften zeichnet sich Marinel auch durch eine hohe generelle Korrosionsbeständigkeit gegenüber einem breiten Spektrum an korrosiven Medien aus. Ursache hierfür ist vor allem die bei Cu-Ni-Legierungen systemtypische exzellente Korrosionsbeständigkeit, die sich schon auf die Grundmetalle der Legierungen zurückführen läßt.

Obwohl die allgemeine Korrosionsbeständigkeit eine herausragende Rolle im Einsatz von Metallen und Legierungen vor allem in seewasserhaltigen Umgebungen spielt, so ist es doch das Verhalten eines Werkstoffes unter gleichzeitiger mechanischer Beanspruchung im korrosiven Medium, welches ein besonderes Augenmerk verlangt. Hier kann es bei einer kritischen Kombination der umgebenden Medien, deren Zusammensetzung und Temperatur sowie den Spannungszuständen im Werkstoff und dessen Mikrostruktur zu einem frühzeitigen Versagen kommen. Dieses Versagen ist normalerweise katastrophal und nicht vorherzusagen, in aller Regel auch nicht frühzeitig zu erkennen und wird als Spannungsrißkorrosion (SpRK) bezeichnet. Obwohl Cu-Ni-Legierungen in der Regel Unempfindlichkeit gegenüber SpRK bescheinigt wird, gibt es Hinweise, daß Marinel unter Umständen anfällig für SpRK ist.

Kapitel 2

Theorie

Die Eigenschaften von Kupfer-Nickellegierungen werden in einem hohen Maß durch deren thermomechanische Vorgeschichte bestimmt, daß heißt seine Herstellung und die Weiterverarbeitung bis zu einem Produkt, aus dem letztendlich die Bauteile gefertigt werden. Dies gilt weniger für das Schmelzen als für die dem Guß folgenden Umformprozesse bei erhöhten Temperaturen. Während durch das Gießen lediglich Masseln als Ausgangsprodukte für die weitere Verarbeitung erzeugt werden, hat die Warmumformung einen bedeutenden Einfluß auf die Eigenschaften, die sich als Folge dieser thermomechanischen Behandlung ergeben. Dies betrifft nicht nur die mechanischen Eigenschaften, sondern auch das Verhalten bei allgemeiner Korrosion und im besonderen bei Spannungsrißkorrosion, die in dieser Arbeit bei konstanten, kleinen Dehnraten (**Slow Strain Rate-Tensile-Tests**) untersucht wird.

2.1 Thermomechanische Behandlung

Unter einer thermomechanischen Behandlung versteht man eine Wärmebehandlung in Kombination mit einer mechanischen Umformung. Im einfachsten Fall gehört schon Schmieden unter den Oberbegriff einer derartigen Behandlung. In aller Regel versteht man heute jedoch eine komplexere Produktionsfolge unter diesem Begriff. Der Sinn einer gezielten thermomechanischen Behandlung besteht darin, eine optimale Kombination von Eigenschaften zu erreichen. Über die Veränderung der Gefügeparameter (Ausscheidungsverhalten, Korngröße und Korngrößenverteilung etc.) ist es möglich, die für den Konstrukteur interessanten Eigenschaften wie Zugfestigkeit, Streckgrenze und Dehnung zu beeinflussen. Im Fall von Marinel sieht der gesamte Produktionsprozeß wie folgt aus:

1. Giessen [1]
2. Glühen (Homogenisieren) und darauf folgendes Schmieden [2, 3]
3. Glühen (Homogenisieren) und darauf folgendes Walzen [3, 4]
4. Wärmebehandlung, wenn erforderlich [2–4]

Die gesamte Vorgehensweise folgt firmeninternen Richtlinien und wird im Detail im Kapitel 4.1 beschrieben. Nach dem Giessen stellt sich im Verlauf der Erstarrung bei Marinel zunächst ein dendritisches Gefüge ein (Abbildung 2.1). Die dendritische Erstarrung ergibt sich vor allem durch die Erstarrungsgeschwindigkeit, vorhandene Keime und beim Wachstum bevorzugte Kristallrichtungen. Im Fall von Marinel entstehen bei der Abkühlung ausreichend Ausscheidungen, die schon in der noch flüssigen Schmelze auskristallisieren und als Keime wirken können. Bei der Entstehung der Dendriten reichert sich die Restschmelze an Legierungselementen und Verunreinigungen an und erstarrt schließlich zwischen den Dendritenarmen. Bedingt durch die Anreicherung von Legierungselementen in der Restschmelze ist dies auch ein Bereich, in dem sich besonders stark Verunreinigungen und Seigerungen ausprägen können.

Das Glühen vor dem Schmieden dient im wesentlichen der Homogenisierung des Materials, sowie um eine optimierte Umformbarkeit zu gewährleisten. Die Homogenisierung ist vor allem notwendig, um die Seigerungen aufzulösen, die während des Giessens und der darauf folgenden Erstarrung aufgetreten sind. Auch intermetallische Verbindungen können bei der Homogenisierungstemperatur aufgelöst werden.

Während des Schmiedens wird die Versetzungsdichte drastisch erhöht. Zudem werden durch den Schmiedeprozess hohe Scherkräfte aufgebracht und zerbrechen die nach dem Gießen vorliegende Struktur aus Dendriten. Noch beim Schmieden tritt eine dynamische Rekristallisation auf. Dabei bildet sich eine neue, gleichmässige Kornstruktur aus, deren Körner bei ausreichend hoher Umformung in aller Regel deutlich feiner als die des Ausgangsgefüges sind. Als Keime wirken vor allem Bereiche hoher Versetzungsdichte, sowie auch temperaturstabile Ausscheidungen, die durch die Homogenisierung nicht aufgelöst werden. Im Laufe des Schmiedevorganges wird das Material mehrere Male umgeformt, bis ein Bauteil oder Halbzeug mit zuvor festgelegten Abmessungen erreicht ist. Diese fortlaufende Umformung ruft immer wieder eine dynamische Rekristallisation hervor und bewirkt letztendlich ein sehr feines Gefüge mit guten mechanischen Eigenschaften. Zugleich scheiden sich bei diesen Vorgängen Ausscheidungen fein verteilt im Gitter aus und tragen zusätzlich zur Festigkeit bei. Bei den Schmiede- und Umformtemperaturen im Bereich von 960 °C bis 1000 °C stellt sich ein Gleichgewicht zwischen Auflösung, Keimbildung und Keimwachstum der Ausscheidun-

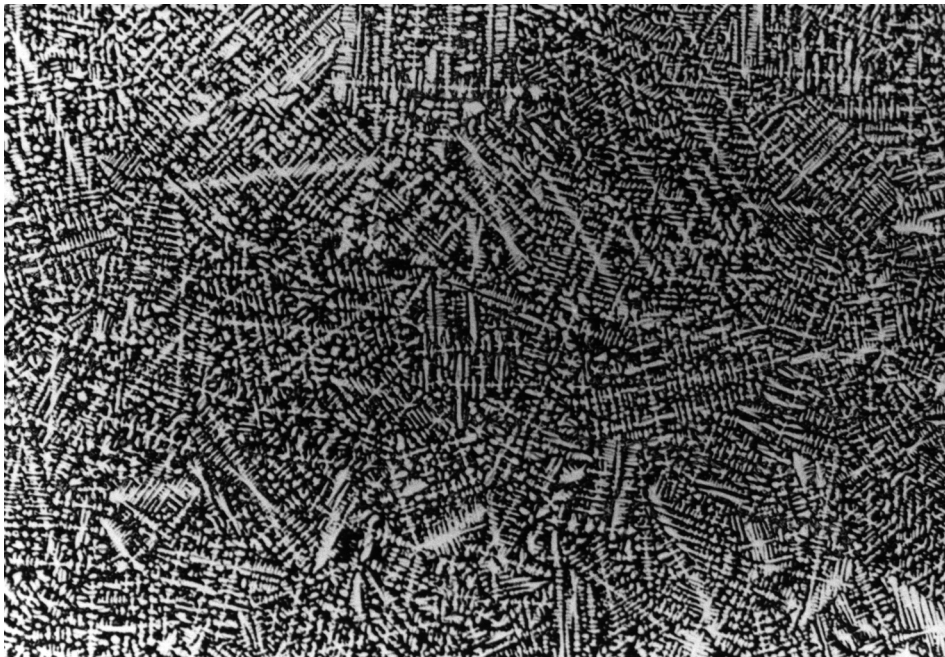


Abbildung 2.1: Marinel, Gussgefüge, 20fache Vergrößerung

gen ein. Die immer wieder auftretende Umformung, die dadurch gleichmäßig hohe Versetzungsdichte und die relativ hohen Temperaturen verhindern wirkungsvoll eine Vergrößerung der Ausscheidungen, so daß diese immer fein verteilt als sehr feine Partikel vorliegen. Bedingt durch die vergleichsweise großen Abmessungen des Materials auch noch nach dem Schmieden und den vergleichsweise hohen Wärmeinhalt des Werkstoffes können die Ausscheidungen jedoch auch nach Beendigung des Prozesses während der Abkühlphase weiterwachsen und vergrößern. Ein Optimum an mechanischen Eigenschaften kann so noch nicht erreicht werden.

Der Prozeß der Umformung mit den dabei ablaufenden Vorgängen wiederholt sich im Prinzip während des Walzens. Die Prozessparameter beim Walzen entsprechen im wesentlichen denen des Schmiedens. Auch hier wird das Material zunächst bei 960 °C bis 980 °C homogenisiert, dann stark umgeformt. Dynamische Rekristallisation und die Ausscheidung von festigkeitssteigernden Phasen tritt gleichzeitig auf. Bei diesem Prozess gehen die beim Schmieden erreichten mechanischen Eigenschaften zunächst teilweise wieder verloren, werden durch den Prozess in letzter Konsequenz jedoch wieder restauriert und es kann eine deutliche Festigkeitssteigerung erreicht werden. Durch die geringeren Abmessungen nach dem Walzen erreicht man außerdem bessere mechanische Kennwerte, da der Werkstoff schneller abkühlt und die Ausscheidungen wie auch die Körner

nicht weiter vergrößern können. Man erhält auch hier erneut feine, gut verteilte Ausscheidungen in einem feinkörnigen Gefüge. Ein gewisser Festigkeitsbeitrag wird zudem durch noch vorhandene, nicht ausgeheilte oder bei der Rekristallisation abgebaute Versetzungen beigetragen, da das Material auf Grund der geringen Abmessungen rasch abkühlt und das Gefüge dadurch eingefroren wird. Bei korrekter Behandlung und der Einhaltung der Vorschriften entsteht so ein Werkstoff mit einem Optimum an mechanischen Eigenschaften.

Nach Angaben der Lieferfirma kann eine Wärmebehandlung an das Walzen angeschlossen werden, wenn nach dem Walzen die geforderten mechanischen Eigenschaften nicht erreicht werden [3]. Allerdings ist diese Wärmebehandlung kritisch zu sehen. Zwar können weitere Ausscheidungen gebildet werden, die vorhandenen Ausscheidungen wie auch das feinkörnige Gefüge können jedoch leicht vergrößern. Gleichzeitig heilen noch verbliebene Versetzungen aus. Das Auftreten von Rekristallisation ist nicht wahrscheinlich, da die Temperaturen der letzten Wärmebehandlung deutlich unterhalb der Rekristallisationstemperatur liegen.

Im Fall von Marinel wirken eine Reihe von Verfestigungsmechanismen zusammen, um die geforderte Mindeststreckgrenze von 700 MPa zu überschreiten. Im wesentlichen sind dies Feinkornhärtung sowie Ausscheidungshärtung. Zudem wird ein gewisser Beitrag an Verfestigung im kfz-Gitter durch die Aufspaltung von Versetzungen zusätzlich geleistet.

2.2 Korrosion

Als Korrosion bezeichnet man die Reaktion eines Werkstoffes mit seiner Umgebung. Dadurch wird eine meßbare Veränderung des Werkstoffes bewirkt, die zu einer Beeinträchtigung eines metallischen Bauteiles oder eines ganzen Systems führen kann. In aller Regel ist die Reaktion elektrochemischer Natur. Sie kann jedoch auch chemischer oder metallphysikalischer Natur sein [5]. Nicht berücksichtigt werden in dieser Definition Effekte, die nicht chemischer, elektrochemischer oder metallphysikalischer Natur sind. Damit ist eine klare Abgrenzung zum Verschleiß [6] gegeben.

Bei der Korrosion muß zudem noch unterschieden werden zwischen einem korrosiven Angriff ohne mechanische Beteiligung und dem korrosiven Angriff unter einer mechanischen Belastung. Die Tabelle 2.1 gibt einen Überblick über die Korrosionsformen.

Korrosionsformen	
ohne mechanische Belastung	mit mechanische Belastung
<ul style="list-style-type: none">• allgemeine Korrosion• selektive Korrosion• Lochfrass• Spaltkorrosion• Erosionskorrosion• inter- und intrakristalline Korrosion• Kontaktkorrosion	<ul style="list-style-type: none">• Erosionskorrosion• Kavitationskorrosion• Reibkorrosion• Wasserstoffversprödung• Spannungsrißkorrosion• Schwingungsrißkorrosion

Tabelle 2.1: Übersicht über Korrosionsformen ohne und mit mechanischer Belastung [7, 8]

Im Fall von Kupfer-Nickellegierungen sind nahezu alle Korrosionsformen ohne mechanische Belastung nicht von größerer Bedeutung und werden daher auch im einzelnen nicht weiter erläutert. Zum besseren Verständnis werden jedoch die Grundlagen von Korrosionssystemen sowie die Vorgänge an Anode und Kathode kurz erläutert. Weiterhin nicht relevant für die vorliegende Arbeit sind die anderen Korrosionsformen unter mechanischer Belastung wie Erosions-, Kavitations- und Reibkorrosion. Gleiches gilt für die Schwingungsrißkorrosion, da alle Tests unter einer statischen Last durchgeführt werden. Kupfer-Nickellegierungen wirken in aller Regel als Kathode und sind daher auch in galvanischen Elementen normalerweise kaum einer Korrosion ausgesetzt [7–10]. Dies gilt vor allem für den Einsatz dieser Werkstoffe in wäßriger Umgebung bei Temperaturen von bis zu 100 °C unter normalen Druckverhältnissen. Oberhalb dieser Temperaturen, auch bei erhöhten Drücken und in nichtwäßrigen Umgebungen ist das Korrosionsverhalten zwar immer noch sehr gut, allerdings genügen die mechanischen Eigenschaften der meisten Kupfer-Nickellegierungen nicht mehr den praktischen Anforderungen. Hochkorrosionsbeständige Stähle oder Nickelbasislegierungen werden in diesem Bereich daher häufiger eingesetzt [7, 9, 11, 12]. Diese Werkstoffe sind in der Regel speziell auf derartige Anwendungszwecke zugeschnitten und zeigen gute Korrosionseigenschaften bei gleichzeitig guten mechanischen Eigen-

schaften speziell bei höheren Temperaturen oder auch bei im Oxidationsverhalten in einer korrosiven Umgebung.

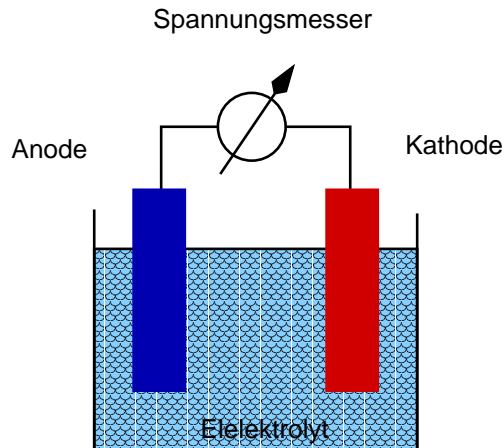


Abbildung 2.2: Ein galvanisches Element als Beispiel für ein Korrosionssystem

Ein Korrosionssystem besteht aus der Anode, der Kathode, einer leitenden Verbindung zwischen beiden und einem Elektrolyten. Ein derartiges System wird schematisch an einem galvanischen Element in Abbildung 2.2 gezeigt. Anode und Kathode können dabei sowohl in monolithischen Materialien vorkommen oder auch als eine Kombination verschiedener Werkstoffe vorliegen, die zum Beispiel über einen wässrigen Elektrolyten miteinander verbunden sind. Einer der Partner, in der Regel derjenige mit der höheren inneren Energie bzw. das unedlere Metall übernimmt dabei die Funktion der Anode, während der andere Partner als Kathode arbeitet. Ein Beispiel hierfür ist das ungestörte Gitter und eine benachbarte Korngrenze. Die Korngrenze stellt durch ihren nicht vollkommenen Gitteraufbau einen Bereich höherer innerer Energie dar (verglichen mit dem ungestörten Gitter) und wird daher bei einem Korrosionsangriff zuerst angegriffen. Sie arbeitet in diesem Fall als Anode, das Gitter als Kathode. Die Folge ist eine Auflösung der Korngrenze. Auch im ungestörten Gitter kann es zu Ausbildung von Anode-Kathode-Paaren kommen. Ursache sind in diesem Fall unterschiedliche Orientierungen der Gitterebene in Bezug auf die Oberfläche, die in Kontakt zum umgebenden korrosiven Medium steht. Weiterhin können auch Ausscheidungen in einem Kristallit als Anode oder als Kathode arbeiten, je nach der Höhe der inneren Energie im Vergleich zum umgebenden Kristalliten. Zur Vervollständigung von Anode-Kathode-Paaren in einem monolithischen Material seien noch Berei-

che hoher Versetzungsdichte in einem Korn genannt. Sie wirken auf jeden Fall als Anode, während das umgebende Gitter als Kathode wirkt. Auch hier ist es die höhere innere Energie, welche die treibende Kraft für den dann folgenden korrosiven Angriff des umgebenden Mediums darstellt.

Neben den verschiedenen Anode-Kathode-Paaren in monolithischen Materialien sind es sehr oft auch Kombinationen unterschiedlicher Werkstoffe, bei denen sich Anoden und Kathoden ausbilden. Man spricht in diesem Zusammenhang auch von galvanischen Elementen (Abb. 2.2). In Abhängigkeit von der Umgebung wird dabei das als Anode wirkende Metall aufgelöst, während sich an der Kathode entweder Ionen aus der Lösung anlagern oder es zu einer Wasserstoffentstehung kommen kann. Unter Standardbedingungen zeigen unterschiedliche Metalle dabei charakteristische Potentiale [7]. Ordnet man die Metalle nach ihren Standardpotentialen so erhält man die sogenannte Spannungsreihe der Metalle (2.2, [7]).

Als Elektrolyt kommt in aller Regel wässrige Lösungen in Frage, in dem verschiedenste Salze in gelöster Form vorliegen. Besonders zu erwähnen sind hier vor allem Halogenidsalze wie zum Beispiel NaCl, deren Auflösung in Wasser zur Entstehung von Chlorionen (Cl^-) führt. Ein besonderes Augenmerk liegt auf den Cl^- -Ionen, da sie Lochfraß hervorrufen können [7]. Zum zweiten stellt NaCl einen bedeutenden Anteil der Salze, die im Meerwasser vorkommen. Auf Grund der Tatsache, daß die hier untersuchten Werkstoffe im besonderen für den Offshore-Einsatz entwickelt wurden, gilt daher den Cl^- -Ionen ein besonderes Augenmerk.

Wie schon erwähnt, kommt es in einem Korrosionssystem zur Auflösung der Anode. Es gehen positiv geladene Metallionen in Lösung. Dabei besteht ein direkter Zusammenhang zwischen der in Lösung gehenden Metallmasse m und der transportierten elektrischen Ladung Q . Über das Faradaysche Gesetz erhält man unter Berücksichtigung der Faradaykonstanten F , der molaren Masse M des in Lösung gehenden Metalls, der Ladungszahl z der entstehenden Metallionen und der elektrischen Ladung die Beziehung [7, 8]:

$$m = \frac{M \cdot Q}{z \cdot F}$$

Der anodischen Teilreaktion der Metallauflösung muß notwendigerweise auch eine entsprechende kathodische Teilreaktion gegenüberstehen. Auch in der kathodischen Teilreaktion folgt der Umsatz der Faradayschen Gleichung. Allerdings muß im Fall der kathodischen Teilreaktion zwischen zwei Erscheinungen unterschieden werden. Dies sind die Sauerstoffkorrosion, die in allen O_2 -haltigen Medien auftreten kann, sowie die Säurekorrosion, die vor allem in säurehaltigen Medien auftritt. Da bei dieser Teilreaktion Wasserstoff freigesetzt wird, wird die Säurekorrosion sehr oft auch als Wasserstoffkorrosion bezeichnet. Die Tabelle 2.3 zeigt die entsprechenden Reaktionen [7, 8].

1	2	3	4	5
in V				
Na/Na ⁺	-2.714	-3.068	-2.655	-3.87
Mg/Mg ²⁺	-2.37	-2.54	-2.13	-3.34
Be/Be ²⁺	-1.85	-2.02	-1.61	-2.82
Al/Al ³⁺	-1.66	-1.78	-1.37	-2.58
Ti/Ti ²⁺	-1.63	-1.80	-1.39	-2.60
Zr/Zr ⁴⁺	-1.53	-1.61	-1.20	-2.41
Mn/Mn ²⁺	-1.18	-1.35	-0.94	-2.15
Zn/Zn ²⁺	-0.763	-0.937	-0.542	-1.74
Cr/Cr ³⁺	-0.74	-0.62	-0.21	-1.42
Fe/Fe ²⁺	-0.440	-0.614	-0.201	-1.41
Cd/Cd ²⁺	-0.403	-0.577	-0.164	-1.37
In/In ³⁺	-0.342	-0.460	-0.047	-1.26
Co/Co ²⁺	-0.277	-0.451	-0.038	-1.25
Ni/Ni ²⁺	-0.250	-0.424	-0.011	-1.22
Sn/Sn ²⁺	-0.136	-0.310	+0.103	-1.11
Pb/Pb ²⁺	-0.126	-0.300	+0.113	-1.11
Fe/Fe ³⁺	-0.036	-0.110	+0.303	-0.91
Cu/Cu ²⁺	+0.337	+0.163	+0.676	-0.53
Cu/Cu ⁺	+0.521	+0.167	+0.680	-0.53
Hg/Hg ₂ ²⁺	+0.789	+0.612	+1.025	-0.18
Ag/Ag ⁺	+0.7991	+0.445	+0.858	-0.35
Pd/Pd ²⁺	+0.987	+0.813	+1.226	+0.02
Pt/Pt ⁺	+1.2	+0.8	+1.2	±0
Au/Au ³⁺	+1.50	+1.38	+1.79	+0.58
Au/Au ⁺	+1.7	+1.3	+1.7	+0.5

Tabelle 2.2: Normalpotentiale zwischen Metall, Metallionen, Pt-Gegenelektroden in Luft bzw. H₂ bezogen auf die Standard-Wasserstoff-Elektrode bei 25 °C [7]

Spalte 1: Elektrode Me/Me^{z+} mit der Elektrodenbruttoreaktion



Spalte 2: Normalpotential der Me/Me^{z+}

Spalte 3: Gleichgewichts-Elektrodenpotential, $a_{Me^{z+}} = 10^{-6} \text{ mol l}^{-1}$

Spalte 4: Gleichgewichtsspannung der Zelle Me/Me^{z+}/Pt gegenüber H₂, $a_{Me^{z+}} = 10^{-6} \text{ mol l}^{-1}/\text{H}^{+}$ -Lösung ($a_{H^{+}} = 10^{-7} \text{ mol l}^{-1}/\text{H}_2$)

Spalte 5: Gleichgewichtsspannung der Zelle Me/Me^{z+}/Pt gegenüber Luft, $a_{Me^{z+}} = 10^{-6} \text{ mol l}^{-1}/\text{H}^{+}$ -Lösung ($a_{H^{+}} = 10^{-7} \text{ mol l}^{-1}/\text{Luft}$)

anodische Teilreaktion:	$Me \rightarrow Me^{z+} + ze^-$
kathodische Teilreaktion	
a) Sauerstoffkorrosion:	$O_2 + 2H_2O + 4e^- \Rightarrow 4OH^-$
b) Säurekorrosion (Wasserstoffkorrosion)	$2H^+ + 2e^- \Rightarrow H_2$
Nernstsche Gleichung	mit:
$U_H^* = U_H^0 + \frac{RT}{z \cdot F}$	U_H^* : Standardwasserstoffelektrodenpotential in V
	U_H^0 : Standardelektrodenpotential in V
	z: Ladungszahl
	R: allg. Gaskonstante (8.314472 J mol ⁻¹ K ⁻¹)
	F: Faradaykonstante (9.648524 · 10 ⁻⁴ A s mol ⁻¹)

Tabelle 2.3: Anodische und kathodische Teilreaktionen, Nernstsche Gleichung

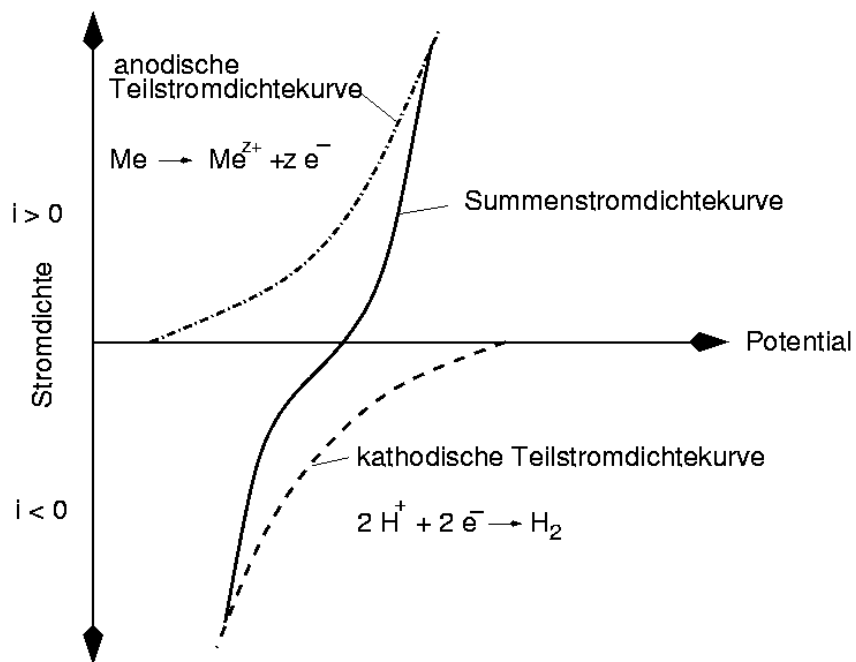
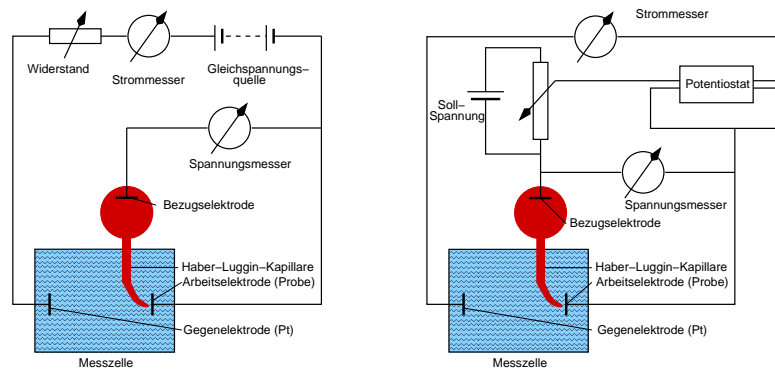


Abbildung 2.3: Anodische und kathodischen Teilstromdichtekurven und daraus resultierende Summenstromdichte-Potentialkurve [7, 8]



a)

b)

Abbildung 2.4: Schematische Schaltungen zur Ermittlung von Stromspannungskurven, a) galvanostatisch, b) potentiostatisch [7, 13]

Die anodischen und kathodischen Teilreaktionen sind konzentrationsabhängig und die sich einstellenden Potentiale der Metallauflösung und der Wasserstoffabscheidung im Fall der Säurekorrosion werden von den jeweiligen Nernstschen Gleichungen beschrieben, da es für jede der beiden Teilreaktionen ein Gleichgewichtspotential U_H^* gibt. Allerdings lassen sich die jeweiligen Strom-Potential- bzw. die auf die Elektrodenfläche bezogenen Stromdichte-Potentialkurven nicht einzeln, sondern nur als einen Summenstrom bzw. als eine Summenstromdichte messen. Die Abbildung 2.3 zeigt die anodische sowie die kathodische Teilstromdichte-Potentialkurven und die daraus resultierende Summenstromdichte-Potentialkurve [7, 8].

Zur Ermittlung der Stromdichte-Potentialkurven wird ein System bestehend aus einer Bezugselektrode, einer Gegenelektrode und einer Arbeitselektrode (dem zu untersuchenden Werkstoff) eingesetzt. Als Gegenelektrode wird in aller Regel Platin verwendet, während als Bezugselektroden mehrere Werkstoffkombinationen in Frage kommen. Üblich sind die in Tabelle 2.4 aufgeführten Bezugselektroden. Im Bereich wässriger Untersuchungsmedien haben sich jedoch Kalomelektroden durchgesetzt, da ihre Handhabung am einfachsten ist [13]. Um einen Kontakt zwischen der Bezugselektrode und dem zu untersuchenden Werkstoff herzustellen, verwendet man eine sogenannte Haber-Luggin-Kapillare, eine dünn ausgezogene Sonde, deren Spitze unmittelbar vor der Meßelektrode endet. Zur Ermittlung von Stromdichte-Potentialkurven werden weiterhin die galvano-

statische Messung bzw. die potentiostatische Messung eingesetzt. Während bei der galvanostatischen Schaltung die Stromstärke unabhängig von den in der Messzelle ablaufenden Vorgängen konstant gehalten wird, so wird bei der potentiostatischen Schaltung für ein konstantes Elektrodenpotential gesorgt. Die Abbildung 2.4 zeigt schematisch die beiden Prinzipien zur Ermittlung von Stromspannungskurven [7, 13].

Halbzelle	Lösung	Potential in mV	Temperaturbereich in °C	Temperaturkoeffizient in mV K ⁻¹
Kalomel	KCl ges.	+ 242	0 - 70	0.65
Hg/Hg ₂ Cl ₂ /Cl ⁻				
Hg/Hg ₂ SO ₄ /SO ₄ ²⁻	K ₂ SO ₄ + 710	0 - 70	-	
Hg/HgO/OH ⁻	NaOH 1M	+ 140		
Ag/AgCl/Cl ⁻	KCl 3M	+ 207	-10 - 130	1.00
AgTl/TlCl	KCl 3.5M	- 507	0 - 150	0.1
Cu/CuSO ₄	CuSO ₄ ges.	+ 320		0.97

Tabelle 2.4: Potentiale und Anwendungen verschiedener Bezugselektroden [13]. Die Potentiale der Bezugselektroden sind bezogen auf die Standard-Wasserstoffelektrode bei 25 °C, $a_{H^+} = 1 \text{ mol l}^{-1}$, $p_{H_2} = 1 \text{ bar}$

2.3 Wasserstoffversprödung

Bei einer Vielzahl von Reaktionen zwischen Metallen, deren Legierungen und einer korrosiven Umgebung kann Wasserstoff freigesetzt werden, vor allem bei der Säurekorrosion. Wasserstoff sowohl in atomarer Form als auch als Molekül ist sehr beweglich und in der Lage, innerhalb eines Festkörpers entlang von Korngrenzen, Versetzungen usw. zu diffundieren. Auf Grund der geringen Abmessungen der Wasserstoffatome bzw. von Wasserstoffmolekülen kann die Diffusion von Wasserstoff schon bei relativ geringen Temperaturen problemlos ablaufen. Bevorzugt rekombinieren Wasserstoffatome im Gitter in Bereichen hoher innerer Energie und scheiden sich dann in aufgeweiteten Bereichen des Gitters ab, entweder in molekularer Form oder in Form von Metallhydriden. Diese aufgeweiteten Bereiche können zum Beispiel im Spannungsfeld einer Versetzung, im Bereich von Ausscheidungen oder auch von anderen Gitterfehler liegen [9, 14, 15].

Die Ausscheidung von Wasserstoff oder auch die Bildung von Metallhydriden verringert im Allgemeinen die Duktilität des Grundwerkstoffs. Weiterhin können sich nahe der Oberfläche Blasen ausbilden bzw. es kann auch zur Ausscheidung und zur Bildung von Blasen im Inneren des Werkstoffes kommen. Damit erhöht sich an derartigen Stellen die Spannung und kann in letzter Konsequenz hier zu einer Rißbildung führen [7, 15].

Neben der Bildung von Hydriden oder der reinen Wasserstoffabscheidung kann es auch zur Bildung weiterer wasserstoffhaltiger Verbindungen kommen. Dies ist zum Beispiel in Stählen der Fall. Hier kann der Wasserstoff mit dem im Eisengitter gelösten Kohlenstoff reagieren und es kommt zur Bildung von Methan. Ebenso wie Wasserstoffmoleküle sammeln sich die Methanmoleküle in aufgeweiteten Gitterbereichen und es wird ein innerer Druck aufgebaut. Auch hier kann es zu einer Spannungsüberhöhung kommen [7, 14, 15].

Unabhängig davon, wie und wo Wasserstoff ausgeschieden wird, verursacht er Versprödung und kann durch den Aufbau innerer Spannungen zur Spannungsrißkorrosion beitragen. Dies gilt auf jeden Fall für eine Vielzahl metallischer Werkstoffe, wie zum Beispiel einer ganzen Reihe von Fe-Basiswerkstoffen oder auch Kupferlegierungen [7, 9, 14–20]. Im Fall von Cu-Ni-Legierungen ist wenig bekannt über Wasserstoffversprödung. Marinell wurde jedoch schon vergleichbaren Tests unterzogen und im direkten Vergleich mit Stählen zeigte sich, daß Wasserstoff keinen versprödenden Einfluß ausübte [21, 22]. Obwohl es in jedem Fall zu einer Wasserstoffaufnahme [21–23] kommt, kann ein etwaiger Einfluß hervorgerufen durch Wasserstoffversprödung hier vernachlässigt werden.

2.4 Spannungsrißkorrosion

Wie die Literatur zeigt, kommt es sehr häufig dann zu einem frühzeitigen und unerwarteten Versagen, wenn eine Kombination aus Zugspannung und korrosiver Beanspruchung vorliegt. Dieser Vorgang wird Spannungsrißkorrosion (SpRK) genannt. Zur Auslösung von SpRK müssen eine Reihe von Faktoren zusammenreffen. Neben Materialeigenschaften, beruhend auf der Zusammensetzung, der Herstellungsverfahren sowie der Vorgeschichte des Materials spielen noch die jeweilige Umgebung und sie beeinflussende Parameter eine Rolle [8, 10, 24]. Ein wesentlicher Unterschied der SpRK im Vergleich zu herkömmlichen Korrosionserscheinungen liegt darin, daß ein Versagen häufig eintritt, ohne daß es zuvor Anzeichen gibt. Es muss nicht notwendigerweise zu Korrosionserscheinungen kommen und auch bei der Zugbeanspruchung ist auch keine messbare Dehnung erforderlich. In einem spezifischen Medium kann es daher zu einem katastrophalen Versagen kommen. Man kann dabei zwischen internen und externen Faktoren

unterscheiden, die sich auf die Empfindlichkeit eines Werkstoffes gegenüber der Spannungsrißkorrosion auswirken (Tabelle 2.5) [8, 10, 24].

Einflußgrößen bei der SpRK	
interne Faktoren	externe Faktoren
<ul style="list-style-type: none">• chemische Zusammensetzung• Gittertypen• Versetzungsdichte und Versetzungsverteilung• Korngrenzen• Korngröße und -verteilung• Ausscheidungen und Seigerungen, deren Verteilung, Größe und chemische Zusammensetzung• Wärmebehandlung• Eigenspannungen	<ul style="list-style-type: none">• Herstellungsverfahren• Weiterbearbeitung• Spannungszustand (angelegte Spannung oder Spannungsintensitätsfaktor)• Temperatur• pH-Wert• chemische Zusammensetzung der Umgebung• Inhibitoren, Verunreinigungen• elektrochemisches Potential• Wasserstoffpartialdruck• Dehnrage

Tabelle 2.5: Faktoren, die Einfluß auf die Empfindlichkeit eines Werkstoffes gegenüber Spannungsrißkorrosion haben

Die Tabelle 2.5 nennt die wesentlichen Faktoren der SpRK ist jedoch keineswegs vollständig. Aus ihr wird jedoch deutlich, daß vor allem die Umgebung einer der bestimmenden Parameter ist. Leichte Änderungen zum Beispiel in der Zusammensetzung des Korrosionsmediums können dann entweder SpRK zur Folge haben oder diese vollständig unterdrücken [10]. Man spricht daher auch von einem spezifischen Medium, das SpRK hervorruft.

Neben den genannten Faktoren wird im allgemeinen darauf hingewiesen, daß SpRK vor allem bei Metallen und Legierungen auftritt, die eine Deckschicht ausbilden [8, 10]. Bei Werkstoffen ohne Deckschichten kommt es in aggressiven Medien eher zu Lochfraß, einem allgemeinen korrosiven Angriff der Oberfläche oder auch zu selektiver Korrosion bzw. zu einem der anderen möglichen korrosiven Angriffe ohne Einwirkung einer Kraft [7, 8]. Derartige Angriffe finden in der Regel nicht statt, wenn der Werkstoff in der Lage ist, eine Deckschicht auszubilden.

Für die SpRK an Werkstoffen mit Deckschichten werden eine Reihe von Mechanismen vorgeschlagen. In jedem Fall muss es jedoch zuerst zu einer Penetration der Deckschicht kommen. Dabei kommen vor allem mechanische Belastungen, hervorgerufen durch Zugspannungen in Frage. Bei Erreichen und Überschreiten der Fließgrenze vor allem in ungünstig zur Zugspannung orientierten Körner kann die Deckschicht in diesem Bereich aufreißen und eine freie, nicht durch eine Deckschicht geschützte Oberfläche kommt mit der korrosiven Umgebung in Kontakt. Die Abbildung 2.5 zeigt diesen Mechanismus, bei dem voll aktive Gleitbänder Intrusionen und Extrusionen ausbilden und die Passivschicht verletzen [8].

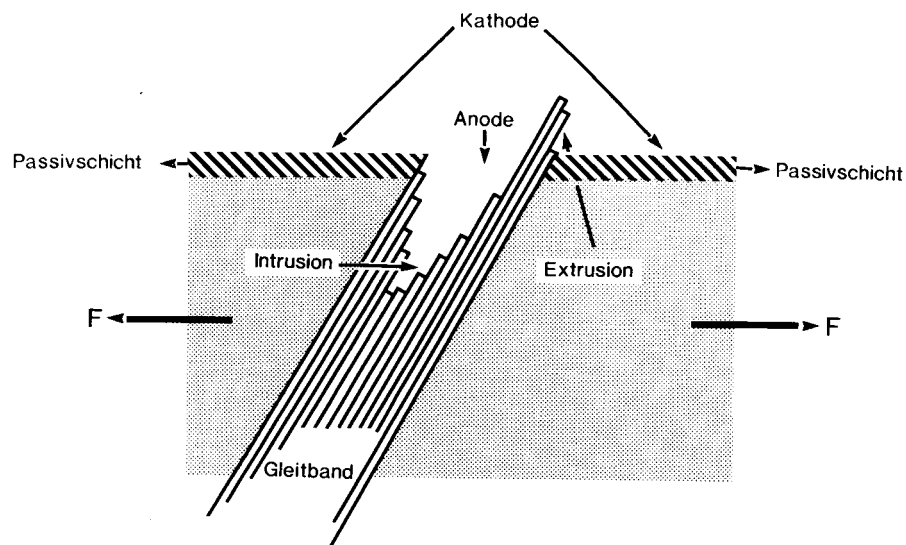


Abbildung 2.5: Entstehung eines Lokalelementes am Durchstoßpunkt eines Gleitbandes [8]

In der weiteren Folge kommt es dann an der freien Metalloberfläche zu einem korrosiven Angriff, bei dem die freie Metalloberfläche als Anode wirkt. Ohne weitere Zugbelastung würde es durch Repassivierung erneut zu einer Deckschichtbildung kommen, der Vorgang wäre dann gestoppt. Liegt allerdings die Zugspan-

nung konstant an oder steigt sie im Lauf der Zeit, so kommt es im vorgeschädigten Bereich immer wieder zu einer Penetration mit einem darauf folgenden Korrosionsangriff. Bei einem einfachen anodischen Angriff (Abbildung 2.6) reagiert der nun ungeschützte Werkstoff mit dem korrosiven Medium und es wird mehr und mehr des Werkstoffes herausgelöst. Bedingt durch die Tatsache, daß der Angriff nur im Bereich des Durchbruchs in der Deckschicht abläuft, entsteht ein tiefes Loch in der Oberfläche, daß schon bei geringer Zugbelastung eine hohe Kerbwirkung zeigt und sehr früh zu einem Versagen des Werkstoffes führt [10]. Bei der dann notwendigerweise anliegenden Zugbeanspruchung, sei es durch eine äussere Belastung oder durch Eigenspannungen, kommt es in der Folge zur dehnungsinduzierten SpRK.

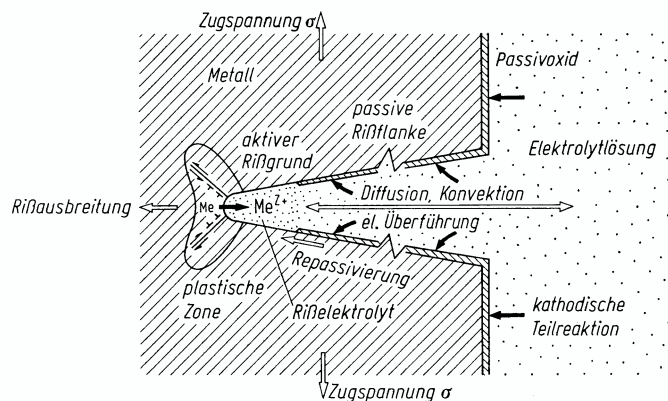


Abbildung 2.6: Spannungsrißkorrosion in einem passiven Metall durch anodische Metallauflösung [7]

Neben einem anodischen Angriff innerhalb eines Korns können auch die Korngrenzen direkt angegriffen werden. Die Abbildung 2.7 schematisch zeigt einen derartigen Angriff am Beispiel von α -Messing in einer ammoniakalischen Lösung [7]. Es wird in diesem Fall davon ausgegangen, daß ein Oxidfilm auf der Oberfläche vorliegt und zudem entlang der Korngrenze weitere Oxidation in das Innere des Werkstoffes hin stattfindet (Abb. 2.7 a). Unter einer anliegenden Zugspannung versagt der spröde Oxidfilm auf der Metalloberfläche im Bereich der Korngrenze. Allerdings wird dieser Spröddruch sehr schnell durch plastische Verformung wieder aufgefangen (Abb. 2.7 b). Es kommt dann jedoch erneut zu einer Bildung des Oxidfilms entlang der Korngrenze, wobei dieser Film unter Zugspannung erneut spröde versagt (Abb. 2.7 c). In der weiteren Folge tritt erneut plastische Verformung auf, der Riss wird durch die anliegende Zugspannung erweitert (Abb. 2.7 d) und der gesamte Vorgang wiederholt sich so lange, bis der restliche Querschnitt

des Werkstoffes die anliegende Spannung nicht mehr ertragen kann und reißt. Der Vorgang wird als diskontinuierliche interkristalline Spannungsrißkorrosion bezeichnet.

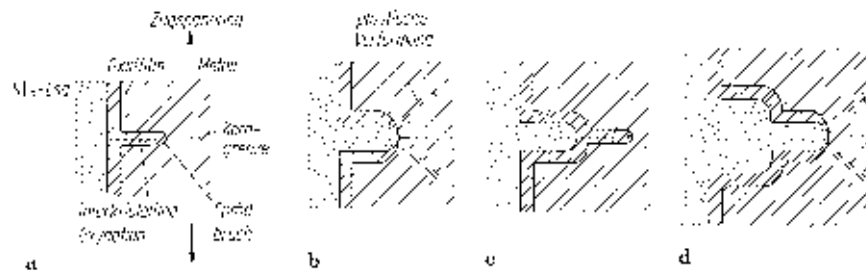


Abbildung 2.7: Diskontinuierliche interkristalline SpRK [7]

Im Fall eines einfachen kathodischen Angriffs geht der Angriff ebenfalls von einem bereits erzeugten Loch in der Oberfläche aus. Auch hier reagiert das korrosive Medium mit der freien Metalloberfläche. Anders als beim anodischen Angriff wird das Metall allerdings nicht aufgelöst, sondern bei der Reaktion zwischen Metall und der Umgebung entsteht Wasserstoff, der vom Werkstoff aufgenommen werden kann. Im folgenden stellt sich die Problematik mehr als eine wasserstoffinduzierte Spannungsrißkorrosion dar. Der Einfluß von Wasserstoff wurde bereits in Kapitel 2.3 näher diskutiert.

Unabhängig davon, ob ein anodischer oder kathodischer Angriff stattfindet, ist die ungeschützte Metalloberfläche für einen gewissen Zeitraum dem korrosiven Medium ausgesetzt. Es kann zur Bildung eines Loches und damit zu einem Rißkeim kommen. Dieser Vorgang kann bei rechtzeitiger erneuter Passivierung gestoppt werden. Liegt jedoch gleichzeitig eine Zugspannung an, so kann relativ rasch eine Aufweitung erfolgen, die erneut ungeschützte Metalloberfläche ist wieder dem korrosiven Angriff ausgesetzt und der Riß vergrößert sich. Insgesamt kann es so zu einer sehr schnellen Rißbildung und einem raschen Rißfortschritt kommen. Als Konsequenz versagt der Werkstoff relativ rasch und oft ohne Anzeichen oder dem Versagen vorangehende plastische Verformung. In der Regel sind auch keine oder kaum Korrosionsprodukte zu beobachten, die das Versagen ankündigen könnten [8].

Bei den erläuterten Alternativen wird keine allzu deutliche Unterscheidung hinsichtlich der Gefügestruktur gemacht, in der sich ein Riß bildet. Ein korrosiver Angriff hat jedoch mehr Erfolg in gestörten Bereichen der Oberfläche oder noch allgemeiner ausgedrückt in Bereichen höherer innerer Energie. Dies können zum Beispiel Durchstoßpunkte von Versetzungen sein, lokale Anreicherungen von Le-

gierungselementen (Seigerungen), Ausscheidungen oder auch Korngrenzen. Vor allem Korngrenzen bieten sich für einen Angriff an. Es handelt sich bei ihnen um Bereiche mit einer relativ hohen inneren Energie, an denen es auch bevorzugt zur Ausscheidung von Legierungselementen kommen kann. Hier können mehrere Mechanismen gleichzeitig wirken. Zum einen kann die Korngrenze vom korrosiven Medium direkt angegriffen werden. Dabei werden relativ schwache Bindungen im Bereich der Korngrenze aufgelöst und der Angriffspfad des korrosiven Mediums folgt dem Verlauf der Korngrenze direkt. Es können so einzelne Körner aus dem Verband gelöst werden und ein so entstehender Riß kann tief in den Werkstoff eindringen. Dieses Verhalten wird interkristalline Korrosion oder auch Kornzerfall genannt [7]. Ein Beispiel für diesen Angriff kann man vor allem bei Cr-haltigen hochlegierten Stählen beobachten. Dabei wird der Vorgang der interkristallinen Korrosion vor allem dadurch unterstützt, daß sich an der Korngrenze Chromverbindungen bilden [7, 8, 14]. Bei diesem Vorgang verarmt der umgebende Werkstoff an Chrom, die vom Chrom ausgehende Schutzwirkung geht verloren und ein Korrosionsangriff entlang der Korngrenze kann stattfinden. Dabei wirkt das ungestörte Gefüge als Kathode, während die Korngrenze als Anode arbeitet. In Zusammenhang mit einer angelegten Zugspannung wird der so entstehende Riß immer weiter geöffnet, der tragende Querschnitt verringert sich und es kommt zu einem raschen Versagen.

Ähnlich kann auch über die transkristalline oder intrakristalline Korrosion ein Riß entstehen, der dann unter Zugspannungen zum Versagen führt. Im Unterschied zur interkristallinen Korrosion wird hier allerdings das Gefüge direkt angegriffen und der Riß verläuft innerhalb der Körner. Auch in diesem Fall sind es Potentialunterschiede zwischen der Korngrenze, die hier als Kathode arbeitet, und dem Gefüge eines Kornes, das als Anode wirkt. Über die Mechanismen, die intrakristalline Korrosion hervorrufen, besteht jedoch noch keine Klarheit. Es wird vermutet, daß Mikroverzerrungen entlang bestimmter kristallografischer Richtungen eine Ursache für die intrakristalline Korrosion sein können [7].

In Zusammenhang mit der Rißentstehung und dessen Ausbreitung wurde bislang immer von Zugspannungen gesprochen. Im wesentlichen sind Zugspannungen auch die bedeutsameren Spannungen für die SpRK. Die anliegenden Kräfte bewirken in jedem Fall, daß anders als bei Druckspannungen ein Spannungsfeld im Rißgrund aufgebaut wird (Abbildung 2.6). Dadurch wird lokal ein Bereich höherer Energie erzeugt, der einen Angriff durch ein korrosives Medium erleichtert. Es handelt sich dabei um einen dynamischen Vorgang, der darauf hinausläuft, daß bei einer gleichmäßigen Zugkraft der Querschnitt verringert wird und dadurch die wirkende Zugspannung immer größer wird. In der Folge kann der Riß schneller fortschreiten und nach kürzester Zeit ist ein katastrophales Versagen zu beobachten. Bei Druckspannungen wird dagegen der Riß zusammengepreßt und ein korrosives Medium kann nur bedingt oder gar nicht den Rißgrund angreifen.

2.5 Prüfung der Spannungsrißkorrosion unter konstanter Belastung

Zur Untersuchung der SpRK existieren eine Reihe von Verfahren, die es erlauben, die SpRK-Empfindlichkeit von metallischen Werkstoffen unter konstanten oder auch unter dynamischen Bedingungen zu testen. [25–46]. Je nach den vorliegenden Anforderungen werden die Proben im angerissenen Zustand oder mit glatten Oberflächen getestet. Beispiele für konstante Belastung einer Probe sind:

- Biegeprobe [41]
- Bügelprobe [42]
- C-Ring-Probe [44]

In diesen Fällen erfolgt keine Belastungsänderung während der Untersuchung und auch der Zeitraum der Untersuchung ist normiert. Es können bei den Proben sowohl Proben ohne Riß als auch angerissene Proben zum Einsatz kommen. Je nach Art der Probenvorbereitung kann man mit den hier angesprochenen Probentypen als Belastung konstante Spannung oder konstante Dehnung realisieren [41, 42, 44]. Als Beispiel sollen die C-Ring-Untersuchungen hier kurz erläutert werden [28, 44]. Hier wird ein Ring aus dem zu untersuchenden Material hergestellt, ein Ringsegment wird herausgetrennt und vorgespannt. Die definierte Vorspannung wird mit Schrauben aufgebracht und es können sowohl Druck- als auch Zugspannungen in einem Punkt maximiert werden. Je nach der gewählten Form der Belastung kann konstante Dehnung oder auch eine konstante Last erzeugt werden. Die Abbildung 2.8 zeigt die verschiedenen Möglichkeiten, C-Ring-Proben zu belasten [44]. Anschliessend wird die Probe dem Untersuchungsmedium ausgesetzt. Nach 30 Tagen erfolgt eine Prüfung auf Risse. Sind Risse mit dem bloßen Auge oder bei maximal 20facher Vergrößerung zu erkennen, so ist SpRK nachgewiesen worden. Wie beim C-Ring-Test wird ähnlich bei anderen statischen Testverfahren vorgegangen. In allen Fällen sind es ebenfalls vergleichbare Testzeiträume. Ungeachtet der Tatsache einer Detektierung der SpRK wird bei derartigen Verfahren als Nachteil angesehen, daß vergleichsweise lange Untersuchungszeiten erforderlich sind, um zu einem Ergebnis zu kommen. Mehr noch können mit derartigen Testverfahren keine Untersuchungen hinsichtlich des dynamischen Verhaltens und des Rißfortschritts durchgeführt werden. Um diesem Faktor Rechnung zu tragen, wurden weitere Testverfahren entwickelt [9]. Dabei handelt es sich um Verfahren bei denen entweder die Dehnung oder die Belastung kontrolliert variiert werden.

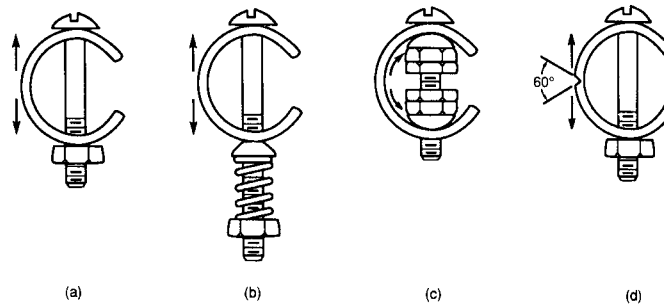


Abbildung 2.8: C-Ring-Proben, a) konstante Dehnung, b) konstante Last, c) konstante Dehnung, d) angerissener C-Ring [44]

2.6 Prüfung der Spannungsrißkorrosion unter dynamischer Belastung

Im Fall dynamische Belastung ist der Zugversuch eines der am häufigsten eingesetzten Verfahren, um dynamische Untersuchungen auf SpRK-Empfindlichkeit durchzuführen. Auch hier können sowohl angerissene als auch glatte Proben zum Einsatz kommen [9, 43, 45]. Durchgesetzt haben sich Verfahren, die Zugproben mit konstanter Dehnrates in einem korrosiven Medium testen [9, 10, 46, 47].

Bei einer Beanspruchung im Zugversuch entsteht die größte wirkende Kraft im Winkel von 45° zur Zugachse [48–53]. Körner im Material, die so angeordnet sind, daß sie ebenfalls optimal zur Belastungsrichtung orientiert sind, sind dann die Körner, in denen eine erste plastische Verformung auftritt. Das heißt, daß Versetzungen zu wandern beginnen, sich an Hindernissen aufstauen und bei ausreichend hoher Belastung diese Hindernisse auch umgehen oder schneiden können. Als Hindernisse für Versetzungen kommen eine Reihe von Möglichkeiten in Frage:

- Versetzungen
- Legierungselemente, Verunreinigungen
- Ausscheidungen
- Korngrenzen

Der Einfluß der Dehnrates hat für den Zugversuch Eingang in die Normung gefunden [54, 55]. Festgelegt sind die Dehnrates auf Werte kleiner als $8 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$. In der Praxis kann es jedoch zu deutlich geringeren Dehnrates kommen. Diese können unter anderem verursacht werden durch eine zu große Vorspannung, in

deren weiterer Folge das Material eine Belastung bei gleichzeitiger Relaxation erfährt. Weitere Ursachen können Betriebszustände sein, die eine stetige Last auf ein Bauteil aufbringen. In jedem Fall wird der Werkstoff in seinem Querschnitt sehr häufig mit zusätzlichen Lasten beaufschlagt, die eine bleibende Verformung in der Einsatzzeit zur Folge haben können. Auch eine vorgeschaltete Wärmebehandlung oder Verfahrensschritte während der Herstellung können zu Zugeigenstressungen führen. In jedem dieser Fälle ist das Material vorgespannt und die so erzeugte Eigenspannung kann später in einem korrosiven Medium durch SpRK zu einem frühzeitigen Versagen führen.

Die unterschiedlichen Dehnraten wirken sich auf die mechanischen Eigenschaften aus, die zum Beispiel im Zugversuch ermittelt werden. Das trifft vor allem auf schnelle Verformung zu. Langsame Verformungen kommen in aller Regel dem Gleichgewichtszustand nahe. Die im Zugversuch ermittelten Kennwerte sind im wesentlichen die Streckgrenze R_p , die Zugfestigkeit R_m sowie die Dehnung A . Diese Werte werden unter anderem auch vom Konstrukteur für Berechnungen zu Grunde gelegt und im Prüfzeugnis gefordert.

Im Zusammenhang mit der Beanspruchung unter Zug ist es vor allem die Dehnrate, die bei der Untersuchung der SpRK mit Hilfe von SSRT-Tests von besonderer Bedeutung ist. Der Einfluß der Dehnrate ist schematisch in Abbildung 2.9 dargestellt [8]. Wie deutlich zu erkennen ist, existiert ein Bereich, in dem es zu einer besonderen Empfindlichkeit von Werkstoffen gegenüber SpRK kommt. Gleichzeitig bedeutet dies auch, daß andere Testmethoden als zum Beispiel SSRT-Untersuchungen diese Empfindlichkeit nicht feststellen können. Hinsichtlich der Dehnraten wurden bereits Untersuchungen durchgeführt, die eine hohe Empfindlichkeit einer Vielzahl von Werkstoffe im Bereich von 10^{-5} - 10^{-7} s $^{-1}$ vermuten läßt. Gleichzeitig scheinen halogenidhaltige Lösungen (speziell Cl $^-$ -Ionen) ein wichtiger Faktor zu sein [10]. Eine Auflistung verschiedener Werkstoffe und der Dehnraten, unter denen eine erhöhte SpRK-Empfindlichkeit festzustellen ist, zeigt Tabelle 2.6. Im Fall der Kupferlegierungen sind jedoch noch kaum Ergebnisse für verschiedene Kupfer-Nickellegierungen bekannt. Vielmehr wird zur Zeit davon ausgegangen, daß Kupfer-Nickellegierungen weitestgehend unempfindlich gegenüber SpRK sind [9, 10, 15].

Im Gegensatz zu Stählen [7–10, 16, 56–83], Nickellegierungen [10, 24, 56, 63, 75, 84–89], Titan und Titanlegierungen [7, 8, 90], Aluminium und seinen Legierungen [7, 8, 10, 91–94], Kupfer und Kupferlegierungen [10, 63, 95–102], daß heißt im speziellen Messing [8, 10, 15, 67, 103–124] und Bronze [8, 10, 63, 125–128] und einer Reihe weiterer Metalle und Legierungen oder Verbundwerkstoffe [8, 10, 129–132] ist hinsichtlich der SpRK von Cu-Ni-Legierungen [133, 134] (speziell Marine) nur wenig oder gar nichts bekannt.

Untersuchungen mit langsamer Dehnrate bieten die Möglichkeit die Versuchsdauer immens zu verkürzen, verglichen zum Beispiel mit C-Ring-Tests. Es kann-

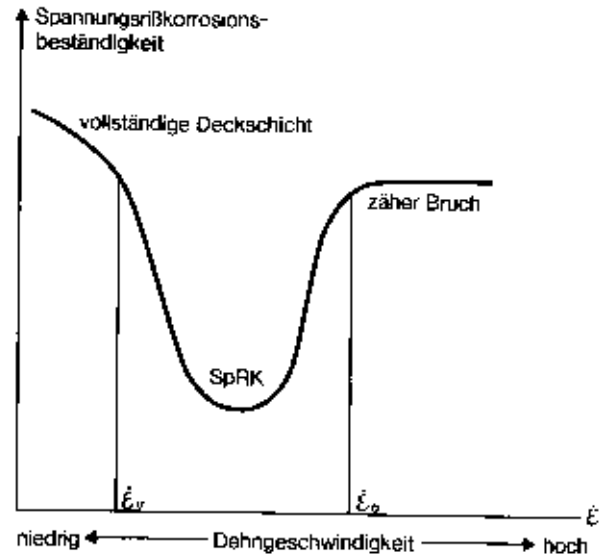


Abbildung 2.9: Schematische Abhängigkeit der SpRK-Empfindlichkeit von der Dehnrage [8]

Werkstoff	Prüfmedium	Dehnrage in s^{-1}
Aluminiumlegierungen	chloridhaltige Lösungen	10^{-4} und 10^{-7}
Kupferlegierungen	ammoniakalische Lösungen	10^{-6}
Stähle	karbonat-, hydroxid- und nitrathaltige Lösungen	10^{-6}
Magnesiumlegierungen	flüssiger Stickstoff	10^{-5}
rostfreier Stahl	chromat- und chloridhaltige Lösungen	10^{-5}
Titanlegierungen	chloridhaltige Lösungen	10^{-6}

Tabelle 2.6: Dehnraten bei denen in unterschiedlichen Werkstoffe erhöhte Empfindlichkeit gegenüber SpRK festgestellt wurde [10]

te zudem nachgewiesen werden, daß SSRT-Untersuchungen sehr gut geeignet sind, um SpRK auch bei Werkstoffen und Medien hervorzurufen, die sonst keine Anfälligkeit für SpRK zeigten. Dazu gehören auch die Kupfer-Nickellegierungen [12, 63, 85, 86, 91, 92, 135–138].

Neben Untersuchungen unter Zugbelastung werden auch sehr häufig Untersuchungen an angerissenen Proben durchgeführt, um bruchmechanische Kennwerte zu ermitteln. Bei diesen Untersuchungen unterscheidet man zwischen einer großen Zahl unterschiedlicher Probenformen und einer Reihe von Untersuchungsmethoden. Ziel derartiger Untersuchungsverfahren ist die Ermittlung von Spannungsintensitätsfaktoren sowie die Untersuchung der Rißentstehung, des Rißfortschritts und der dabei im Gefüge ablaufenden Vorgänge [7, 9, 10, 139]. Im Rahmen dieser Arbeit sind damit ermittelten Kennwerte jedoch ohne Relevanz und werden daher auch nicht weiter erläutert.

Kapitel 3

Werkstoffe

Der in dieser Arbeit untersuchte Werkstoff Marinel findet sein Anwendungsgebiet vor allem im Bereich der Offshoretechnik und in der Schifffahrt. Marinel ist eine Kupfer-Nickelbasislegierung und konkurriert auf den genannten Gebieten mit einer Reihe weiterer Cu-Ni-Basiswerkstoffe, sowie vor allem hochfesten und korrosionsbeständigen Stählen und Nickellegierungen. Bei der Auswahl der Werkstoffe gelten daher eine Reihe von Anforderungen [140]:

- Seewasserbeständigkeit bei unterschiedlichen Betriebsbedingungen
- Korrosionsbeständigkeit gegenüber sonstigen Einflüssen
- gute physikalische Eigenschaften
- gute mechanische Eigenschaften
- nachweisbare Zuverlässigkeit
- gute Bearbeitbarkeit
- gute Umformbarkeit

Ein Augenmerk soll zunächst auf die Beurteilung der Seewasserbeständigkeit gerichtet werden. Im besonderen sind dabei die folgenden Punkte zu berücksichtigen [140]:

- örtliche Korrosion: Abtragungsgeschwindigkeit bei gleichmäßiger Flächenkorrosion unter stationären Bedingungen
- Spaltkorrosion, Korrosion unter Ablagerungen bei stehenden oder schwach bewegtem Wasser
- Beständigkeit gegenüber SpRK

	gleichmäßige Flächenkorrosion	Spaltkorrosion	Erosions- korrosion	sulfid. Verun- reinigungen	mechanische Festigkeit
Cu-Ni	2	2	1	1	1
unleg. Stahl	1	1	1	1	2
aust. Stahl (rostfrei)	2	0	2	1	2
aust. Stahl (rostfrei)*	2	1	2	1	2
Duplexstahl (rostfrei)	2	1	2	1	2
ferrit. Stahl (rostfrei)	2	1	2	1	2
Kunststoff	2	2	2	2	1
Titan	2	2	2	2	2

* mit hohem Molybdängehalt

0 – nicht beständig

1 – mögliche Probleme

2 – zufriedenstellend

Tabelle 3.1: Vergleich von Eigenschaften und Betriebsverhalten verschiedener Werkstoffe [140]

- Einfluß von örtlichen Konzentrationsänderungen (Salzgehalt, Zusammensetzung des umgebenden Seewassers etc.)
- Einfluß der Temperatur

Unter Berücksichtigung aller Anforderungen kommen eine Reihe von Werkstoffen in Frage. Die Tabelle 3.1 zeigt eine Auswahl von in Frage kommenden Werkstoffen, sowie eine einfache Bewertung ihrer wichtigsten Eigenschaften [140]. Einschränkungen in der Auswahl von Werkstoffen treten vor allem dann auf, wenn hohe Anforderungen an mehrere Ansprüche gleichzeitig gestellt werden oder auch zum Beispiel das Verhalten der Werkstoffe hinsichtlich des SpRK-Verhaltens zusätzlich geprüft werden muss. Zudem sind auch die Marktpreise der jeweiligen Werkstoffe ein nicht zu vernachlässigendes Auswahlkriterium. Aus diesem Grund wird zum Beispiel Titan nur selten eingesetzt, da es von den aufgelisteten Werkstoffen zu denen gehört, deren Verwendung die höchsten Kosten bringt. Vielmehr sind es heute Werkstoffe wie unterschiedliche Stähle, die eine weite Verbreitung gefunden haben. Sie bieten ein breites Leistungsspektrum bei ausreichend guten Eigenschaften, gute Ver- und Bearbeitbarkeit und sind zu-

dem relativ kostengünstig. Cu-Ni-Werkstoffe können dann erfolgreich mit Stählen konkurrieren, wenn es gelingt, vor allem ihre mechanischen Festigkeitskennwerte denen von Stahl anzupassen. Im Fall von Marinel ist dies durch eine geeignete Kombination von Legierungselementen und einer optimierten thermomechanischen Behandlung gelungen.

3.1 Kupfer und Nickel

Kupfer gehört zu den Metallen, die den Menschen schon früh zur Erzeugung von Schmuck- und Gebrauchsgegenständen zur Verfügung standen. Relativ früh wurden auch Legierungen hergestellt, zunächst mit Zinn als Hauptlegierungselement [141]. Es fand sich für diese Legierungen (Bronzen) ein breites Anwendungsfeld, zunächst im Bereich von Schmuck, allerdings auch in der Waffenherstellung. Wurde im weiteren Verlauf der Geschichte Bronze in der Waffentechnik durch Eisen und Stahl verdrängt, wie auch durch andere Edelmetalle im Schmuckbereich, so wurde es doch wegen seiner guten Gießbarkeit und der geringen erforderlichen Schmelztemperaturen nach wie vor im Kunstguß eingesetzt. Weitere Kupferbasislegierungen wurden im Verlauf der Zeit schon früh entwickelt. Zu nennen sind hier vor allem Cu-Zn-Legierungen (Messing), die sich ebenfalls leicht gießen und verarbeiten lassen und zudem auch gute mechanische Eigenschaften aufweisen [141]. Sowohl Messing als auch Bronze wurden auch im Bereich der Seefahrt eingesetzt. Hier zeigte sich allerdings eine mangelnde Korrosionsbeständigkeit vor allem bei den Legierungen, nicht jedoch bei unlegiertem Kupfer, das gegenüber Seewasser eine gute Korrosionsbeständigkeit zeigt und im Bereich von Segelschiffen häufig als Schutz von Schiffsrümpfen eingesetzt wurde. Neben guten Korrosionseigenschaften war es vor allem die Verminderung des Bewuchses des Rumpfes durch Algen und andere Meeresorganismen, die letztendlich die Funktion des Rumpfes einschränken konnte.

Nickel ist ebenso wie Kupfer ein Metall mit kubisch-flächenzentrierter Gitterstruktur und zeigt ebenso wie Kupfer eine ausgezeichnete Korrosionsbeständigkeit. Es wurde jedoch erst im 19. Jahrhundert in größerem Maßstab eingesetzt und fand zunächst vor allem als Legierungselement seinen hauptsächlichen Verwendung. Die ausgezeichneten Korrosionseigenschaften und die steigenden Anforderungen an die Korrosionsbeständigkeit führten dann jedoch zur Entwicklung von Nickelbasislegierungen mit herausragenden Korrosionseigenschaften, besonders wenn das Einsatzgebiet im alkalischen Bereich bei erhöhten Temperaturen liegt. Nickel und seine Legierungen zeigen zwar ausreichenden Korrosionseigenschaften in sauren Medien und in Seewasser, können aber auf diesen Einsatzbereichen nur bedingt mit hochlegierten Stählen oder gar Kupfer-Nickellegierungen konkurrieren [11].

	Kupfer	Nickel
Gitterstruktur	kfz	kfz
Ordnungszahl	29	28
Atomgewicht	63.546	58.69
Atomdurchmesser in nm	0.256	0.250
Gitterabstand in nm	36.153	35.238
Elektronenstruktur	Ar 3d ¹⁰ 4s ¹	Ar 3d ⁸ 4s ²
Dichte in g cm ⁻³ bei 20 °C	8.96	8.90
Schmelzpunkt in °C	1083	1453
Siedepunkt in °C	2567	2732
spez. elektr. Widerstand bei 20 °C in 10 ⁻⁶ Ω cm	1.69	6.9
Schmelzwärme in J g ⁻¹	205	292
latente Verdampfungswärme in J g ⁻¹	4796	6378
spez. Wärme bei 20 °C in J K ⁻¹ kg ⁻¹	385	444
spez. Wärmeausdehnung bei 20 °C in 10 ⁻⁶ K ⁻¹	17.0	13.3
Wärmeleitfähigkeit 0-100 °C in W m ⁻¹ K ⁻¹	401	90.9

Tabelle 3.2: Physikalische Eigenschaften von Kupfer und Nickel [142, 143]

Die Tabelle 3.2 zeigt eine Aufstellung der Eigenschaften von unlegiertem Kupfer und Nickel. Das Zulegieren von Nickel wirkt sich entscheidend auf die physikalischen und mechanischen Eigenschaften von Kupferbasislegierungen aus. Mit zunehmendem Gehalt an Ni können Zugfestigkeit und Streckgrenze bei Raumtemperatur gesteigert werden, während gleichzeitig die Dehnung nach einer geringfügigen Abnahme von 6 % auf etwa 5 % in etwa konstant bleibt. Durch Zugabe von Nickel zu Kupfer werden zudem Warmfestigkeitseigenschaften verbessert. Solidus- und Liquidustemperaturen erhöhen sich ebenfalls. Gleichzeitig nehmen allerdings die Wärmeleitfähigkeit sowie die elektrische Leitfähigkeit mit zunehmendem Gehalt an Nickel ab. Neben diesen Auswirkungen beeinflussen Zugaben von Nickel auch die Korrosionseigenschaften, die im Vergleich zu unlegiertem Nickel oder Kupfer deutlich verbessert werden können [142].

Das binäre System Kupfer und Nickel zeigt eine lückenlose Mischbarkeit sowohl im flüssigen als auch im festen Zustand (Abbildung 3.1) [141, 144]. Sowohl

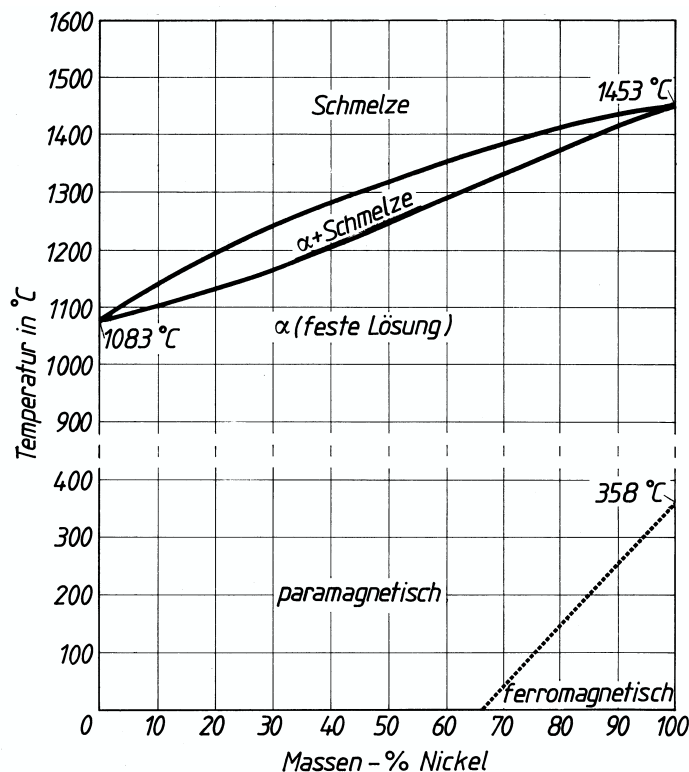


Abbildung 3.1: Das System Kupfer-Nickel [141, 144]

Kupfer als auch Nickel kristallisieren im kubisch flächenzentrierten Gitter und besitzen ähnliche Atomradien und Gitterabstände. Ein derartiges System läßt in aller Regel eine gute Verformbarkeit sowohl bei tiefen als auch bei höheren Temperaturen erwarten. Gleichzeitig ist allerdings auch eine vergleichsweise geringe Streckgrenze zu beobachten. Hinsichtlich der Streckgrenze ist auch noch der Einfluß einer Kaltverfestigung in Abhängigkeit vom Herstellungsverfahren und der Behandlung während der Herstellung bzw. in der weiteren Folge der Bearbeitung zu berücksichtigen.

Neben seinem Einfluß auf die mechanischen und physikalischen Eigenschaften wirkt sich Nickel auch auf die Farbe aus. Die typische rotgoldene Kupferfarbe wird mit steigendem Ni-Gehalt zunehmend heller und nimmt bei mehr als 15 % Nickel eine silberhelle Farbe an. Glanz und Reinheit der Farbe nehmen mit steigendem Nickel-Gehalt weiter zu, so daß ab einem Legierungsgehalt von etwa 40 % Nickel praktisch kein Unterschied zwischen poliertem Silber und einer polierten Kupfer-Nickel-Legierung festzustellen ist [145]. Weitere Legierungselemente wirken sich zusätzlich ebenfalls noch auf die Farbe aus. Man kann so ei-

ne breite Palette an unterschiedlichen Farbtönen erhalten, vor allem wenn neben Nickel Zink als Legierungselement eingesetzt wird [146].

Allerdings stellte sich heraus, daß die Festigkeitseigenschaften von Kupfer-Nickel-Legierungen keinesfalls hohen Ansprüchen genügten [145, 147], mit Ausnahme der Festigkeitseigenschaften bei tiefen Temperaturen [145]. Kupfer-Nickel-Legierungen zeigen hier in jedem Fall ausgezeichnete Kerbschlagwerte, bedingt durch die kubisch-flächenzentrierte Gitterstruktur, die selbst im Tieftemperaturbereich noch sehr gute Zähigkeitswerte zeigt. Ursache ist hier die hohe Zahl von auch bei tiefen Temperaturen noch aktiven Gleitsystemen. Der Einfluß der Legierungselemente, speziell auch der für Marine relevanten Elemente, wird im folgenden Kapitel gezeigt.

3.2 Kupfer-Nickellegierungen

Kupfer-Nickel-Legierungen haben heute eine weite Verbreitung gefunden. Dies betrifft sowohl den Einsatz in Bereichen, bei denen es um die Korrosionsbeständigkeit geht, als auch dann, wenn gleichzeitig eine gute Verformbarkeit gefordert wird. Weiterhin sollen gegebenenfalls auch gute Festigkeitskennwerte vorliegen, so daß die Kupfer-Nickel-Legierungen gegebenenfalls mit hochfesten, korrosionsbeständigen Stählen konkurrieren können. Um dies erreichen zu können, kommen neben reinen Legierungen, die ausschließlich aus Kupfer und Nickel bestehen, auch Legierungen mit weiteren Legierungselementen wie zum Beispiel Aluminium, Eisen, Mangan und einer Reihe zusätzlicher Elemente zum Einsatz, deren Einfluß auf Kupfer-Nickel-Legierungen im folgenden gezeigt werden soll.

Bedeutsam für Kupfer-Nickel-Legierungen sind im besonderen die Legierungselemente Mangan, Eisen, Zinn, Zink und Niob. Zusätzlich spielen noch Aluminium, Chrom und Beryllium eine Rolle für aushärtbare Legierungen. Als weitere Legierungselemente oder Verunreinigungen kommen noch Elemente wie Silizium, Titan, Phosphor, Sauerstoff, Antimon, Arsen, Schwefel, Magnesium, Kohlenstoff, Blei und Wismut in Frage. Der Einfluß dieser Elemente auf Kupfer-Nickel-Legierungen wird im folgenden dargestellt. Im Zusammenhang mit der Wirkung der Legierungselemente ergänzen Zustandsschaubilder mit aufgeführt. Während die binären Zustandsschaubilder nahezu vollständig in der Literatur vorhanden sind, ist dies bei ternären Zustandsdiagrammen oder Zustandsdiagrammen höherer Ordnung nur bedingt der Fall. Derartige Zustandsdiagramme sind daher nur dann aufgeführt, wenn sie als Ergänzung betrachtet werden können.

Mangan wird im allgemeinen zur Desoxidation und zur Entschwefelung eingesetzt [145, 146]. Es bindet Schwefel zu Mangansulfid ab, das sich bei der Warmumformung nicht weiter störend auswirkt. Zudem verbessert es die Gießbarkeit von Kupfer-Nickel-Legierungen ebenso wie die mechanischen Eigenschaften.

Bei erhöhten Gehalten von Mangan kann man weiterhin das Entfestigungsverhalten bei erhöhten Temperaturen verbessern [142]. Das Zustandsdiagramm Cu-Mn zeigt die Abbildung 3.2 [144].

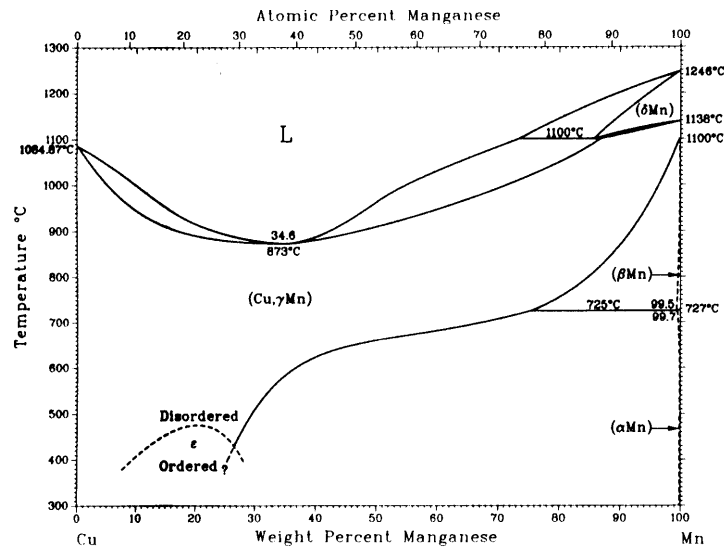


Abbildung 3.2: Das System Kupfer-Mangan [144]

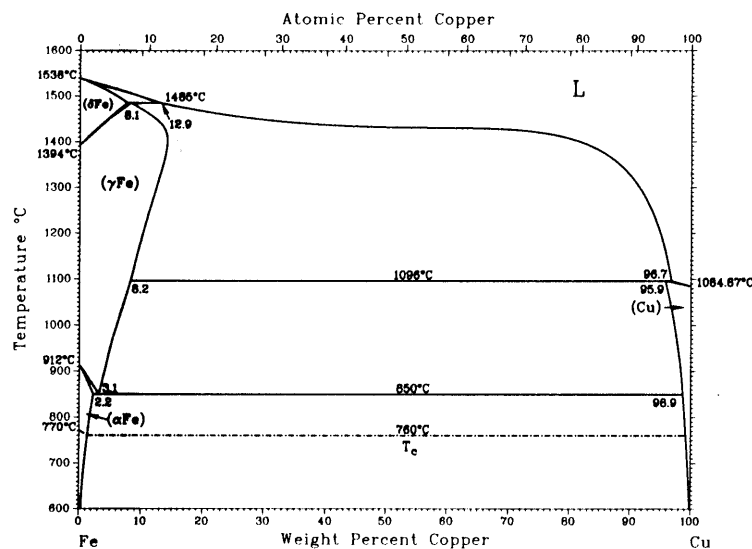


Abbildung 3.3: Das System Kupfer-Eisen [144]

In Abbildung 3.3 ist das binäre Zustandsdiagramm von Kupfer und Eisen [144] dargestellt. Eisen ist ein weiteres wichtiges Legierungselement für Kupfer-Nickel-Legierungen. Es erhöht die Korrosionsbeständigkeit von Kupfer-Nickel-Legierungen, wenn es im Mischkristall gelöst ist. In Wasser fördert es die Ausbildung einer dichten, fest haftenden Deckschicht vor allem im strömenden Meerwasser. Gleichzeitig wirkt sich Fe auch auf die mechanischen Eigenschaften aus. Eisen hat mit sinkender Temperatur eine abnehmenden Löslichkeit und kann daher für aushärtbare Legierungen eingesetzt werden [141, 145, 149]. Allerdings werden durch Eisen die Festigkeitskennwerte nur geringfügig verbessert, bei einer gleichzeitigen leichten Beeinträchtigung der Kaltumformbarkeit. Zudem verbessert es die Haftfestigkeit von Korrosionsschichten und hat somit einen günstigen Einfluß auf das Korrosionsverhalten hinsichtlich Erosionskorrosion, insbesondere in Meerwasser. Zusammen mit Mangan als weiterem Legierungselement läßt sich auch unter Umständen auftretender abrasiver Verschleiß (z. B. durch Sand) verringern [141, 150]. Im Zusammenhang mit Cu-Ni-Legierungen wurde zudem festgestellt, daß Eisen bis zu einem Gehalt an 1.5 % sich überaus positiv auf die Festigkeit, das allgemeine Korrosionsverhalten sowie das Verhalten bei Erosionskorrosion auswirkt [8]. Sowohl bei Mangan als auch bei Eisen ist es Voraussetzung für eine Steigerung der Korrosionsbeständigkeit, daß Mangan ebenso wie Eisen im Mischkristall in Lösung gehalten werden [141].

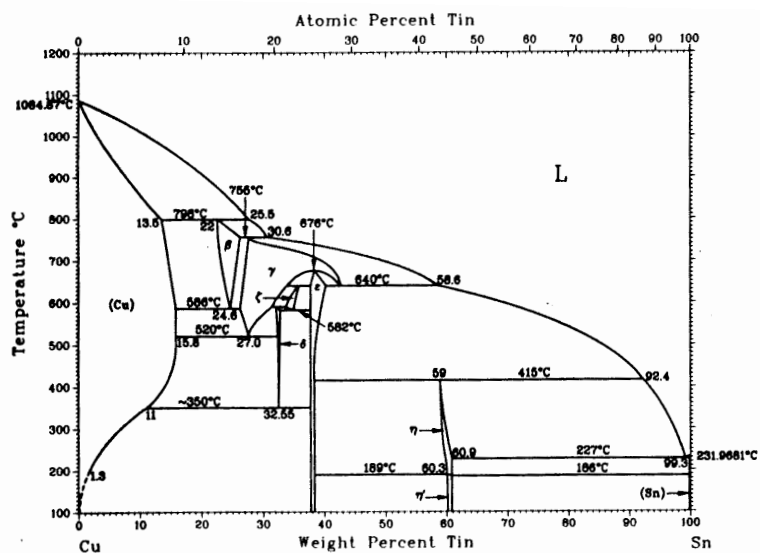


Abbildung 3.4: Das System Kupfer-Zinn [144]

Zinn gehört zu den bedeutenden Elementen für Kupferlegierungen. Das Abbildung 3.4 zeigt das entsprechende binäre Zustandsdiagramm [144]. Zinn wurde

schon früh für die Herstellung einer Vielzahl von Bronzen mit unterschiedlichen Eigenschaften und Einsatzgebieten eingesetzt. Im Bereich von Kupfer-Nickel-Knetlegierungen ist Zinn allerdings nicht von großer Bedeutung und kommt praktisch in keiner bedeutenden Legierung vor, da es versprödet und die Warmumformbarkeit herabsetzt. In Kupfer-Nickel-Gußlegierungen erhöht Zinn jedoch die Gießbarkeit (Herabsetzung der Giesstemperatur, erhöhte Dünflüssigkeit der Schmelze) und verbessert bei den Gußlegierungen Festigkeit und Härte. Weiterhin verbessert Zinn die Anlaufbeständigkeit [141, 146].

Ebenso wie Zinn ist auch Zink ein bedeutendes Legierungselement für Kupfer und bietet die Basis für eine Reihe technisch bedeutsamer Kupfer-Zink-Legierungen (Messinge). Auch in diesem Fall lassen sich eine Vielzahl von Legierungen mit unterschiedlichen Eigenschaften und Einsatzgebieten erzeugen. Die Abbildung 3.5 zeigt das Zustandsdiagramm [144]. Die Korrosionseigenschaften von Messingen sind vergleichbar mit Kupfer [151]. Im Unterschied zu Zinn ist Zink auch ein relativ wichtiges Legierungselement für Kupfer-Nickel-Legierungen. Es gibt hier eine eigene Klasse von Kupfer-Nickel-Zink-Legierungen, die auch als Neusilber bezeichnet werden [141, 146]. Zink verbessert die Warmumformbarkeit und erhöht auch die Festigkeitskennwerte. Allerdings wird durch Zinkzusätze auch die Korrosionsbeständigkeit gegenüber aggressiven Medien verschlechtert.

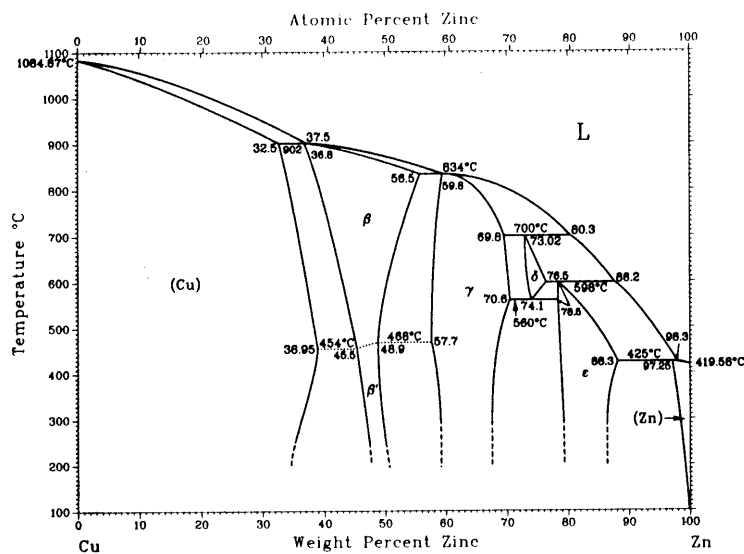


Abbildung 3.5: Das System Kupfer-Zink [144]

Mit Kupfer-Nickel-Zink-Legierungen lassen sich gute mechanische Kennwerte erreichen, die sich durch Kaltverformung noch steigern lassen. Die so erreichten Festigkeitskennwerte sind stabil bis etwa 300 °C. Gute Kerbschlagarbeitswerte bei

tieften Temperaturen sind ebenfalls ein Merkmal dieser Legierungen [146]. Die Korrosionsbeständigkeit der Kupfer-Nickel-Zink-Legierungen kann man im allgemeinen als gut bezeichnen und sie sind besser als die der binären Kupfer-Zink-Legierungen. Kupfer-Nickel-Zink-Legierungen neigen nicht zur Entzinkung und sind auch unempfindlich gegenüber Spannungsrißkorrosion. Man kann auch eine gute Beständigkeit gegenüber den meisten Medien bescheinigen. Dies gilt jedoch nicht für Ammoniak (gasförmig oder feucht), für ammoniakhaltige Lösungen und oxidierende organische Säuren [146].

Im System Kupfer-Nickel verbessert Silizium ebenfalls die Gießbarkeit und wirkt auch hier als Desoxidationsmittel. Weiterhin zeigt Silizium eine zunehmende Löslichkeit mit zunehmendem Nickelgehalt. Bis zur maximalen Löslichkeitsgrenze erhöht Silizium die Festigkeit, da es die Aushärtbarkeit verbessert. Gleichzeitig wird allerdings die Duktilität verringert [145]. Die Abbildung 3.6 zeigt das Zustandsdiagramm von Cu und Si [144].

Die Abbildung 3.7 zeigt das binäre Zustandsdiagramm von Cu und Nb [144]. Niob dient im wesentlichen zur Festigkeitssteigerung, vermindert allerdings auch die Duktilität. Darüber hinaus wirkt es sich im Fall der Kupfer-Nickel-Legierungen positiv auf die Schweißbarkeit der Gußwerkstoffe aus [145].

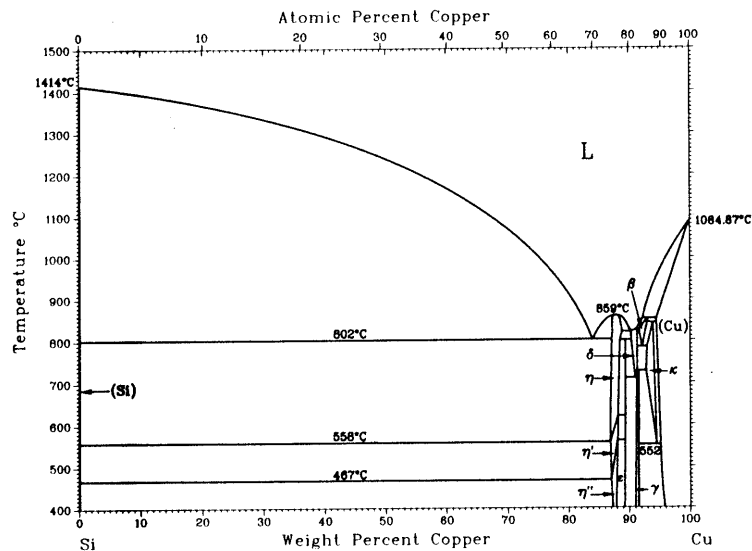


Abbildung 3.6: Das System Kupfer-Silizium [144]

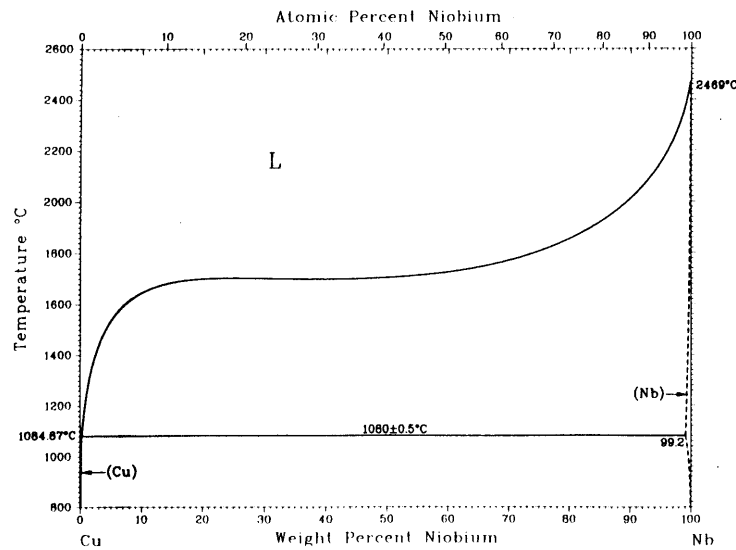


Abbildung 3.7: Das System Kupfer-Niob [144]

Die Abbildung 3.8 zeigt das Zustandsschaubild Kupfer-Aluminium [144]. Kupfer-Aluminium-Legierungen (Aluminiumbronzen) werden sowohl als Guß- als auch als Knetlegierungen eingesetzt. Aluminium dient im wesentlichen der Verbesserung der mechanischen Eigenschaften. Bei mehr als 10 % verspröden Kupfer-Aluminium-Legierungen jedoch. Ebenso wie anderen Kupferlegierungen kann man auch Aluminiumbronzen gute Eigenschaften im Tieftemperaturbereich bescheinigen. Ebenso sind die Hochtemperatureigenschaften allgemein gut. Auch die Korrosionsbeständigkeit ist ausgezeichnet. Grund hierfür ist die Tatsache, daß sich bei Kupfer-Aluminium-Legierungen sehr schnell dichte, festhaftende Schichten ausbilden, die jedoch unbeständig sind gegenüber stark sauren Medien [152]. Daneben steigert Aluminium auch die Zunderbeständigkeit von Kupfer-Nickel-Legierungen. Da Aluminium jedoch auch desoxidierend wirkt, sollte beim Schmelzen darauf geachtet werden, daß Aluminiumoxide restlos entfernt werden. Dies gilt im besonderen, wenn der Werkstoff später poliert werden soll. In diesem Fall wird die Polierbarkeit auf Grund der hohen Härte von Aluminiumoxid deutlich eingeschränkt [141]. Bei den Kupfer-Nickel-Legierungen erhöht Aluminium die Festigkeit, es kann zur Ausscheidungshärtung verwendet werden. Gleichzeitig erhöht es noch die Beständigkeit von Kupfer-Nickel-Legierungen gegenüber Meerwasser sowie die Zunderbeständigkeit [145].

Chrom zeigt bei Kupfer-Nickel-Legierungen ebenfalls eine positive Auswirkung hinsichtlich der Festigkeitseigenschaften und verbessert auch die Beständigkeit gegenüber verschiedenen Erscheinungen der Erosionskorrosion [145]. Allerdings verschlechtert Chrom auch die Verarbeitbarkeit sowie die Schweißbarkeit

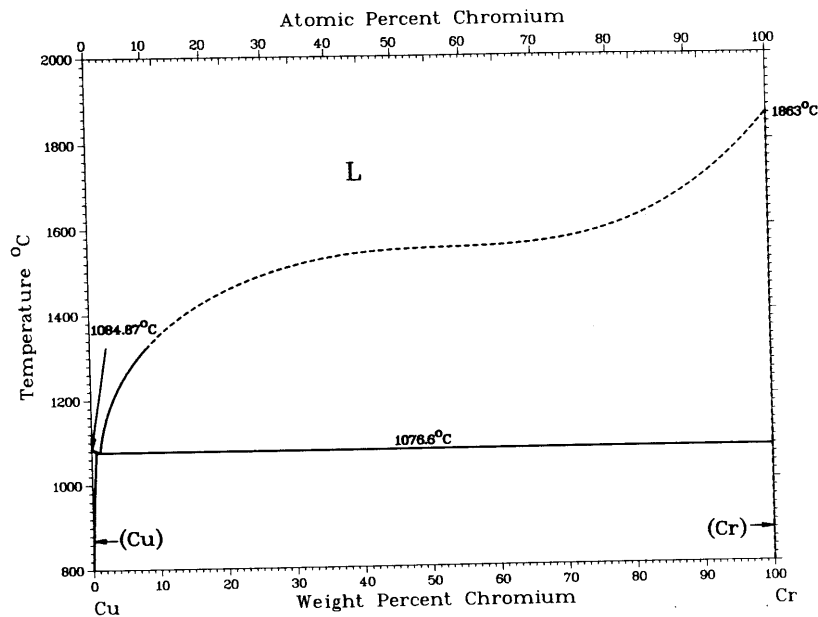


Abbildung 3.10: Das System Kupfer-Chrom [144]

und wirft ganz allgemein Probleme bei der Herstellung auf [150]. Die Abbildung 3.10 zeigt das Zustandsschaubild dieses Systems [144].

Beryllium wird in Kupferlegierungen heute praktisch nicht mehr eingesetzt, da es sich um ein sehr giftiges Element handelt. Allerdings wurde Beryllium in der Vergangenheit gern eingesetzt, um aushärtbare Kupfer-Legierungen mit hohen Festigkeitsanforderungen herzustellen [154]. Insgesamt zeigt Be von allen hier angesprochenen Legierungselementen das höchste Potential, wenn es darum geht, hohe mechanische Anforderungen zu erfüllen. Das Zustandsschaubild von Kupfer und Beryllium zeigt die Abbildung 3.11 [144]. In Cu-Ni-Legierungen ist Beryllium allerdings ohne praktische Bedeutung.

Titan wirkt sich ebenfalls positiv auf die Schweißbarkeit aus. Es fördert die Ausbildung porenfreier Schweißnähte, da es durch seine hohe Affinität zu Sauerstoff, Stickstoff und auch zu Wasserstoff diese Gase abbinden kann. In kleinen Mengen kann Titan zudem noch kornfeinend wirken [141, 145]. In Abbildung 3.12 ist das Zustandsschaubild von Cu-Ti wiedergegeben [144]. Ebenso wie Beryllium hat Titan in Cu-Ni-Legierungen kaum eine Bedeutung.

Phosphor kann zur Desoxidation eingesetzt werden, verschlechtert jedoch die Schweißbarkeit. Es wirkt in Kupfer-Nickel-Legierungen festigkeitssteigernd und bietet weitreichende Möglichkeiten zur Warmmaushärtung [141, 145]. Das Zustandsschaubild zeigt die Abbildung 3.13 [144].

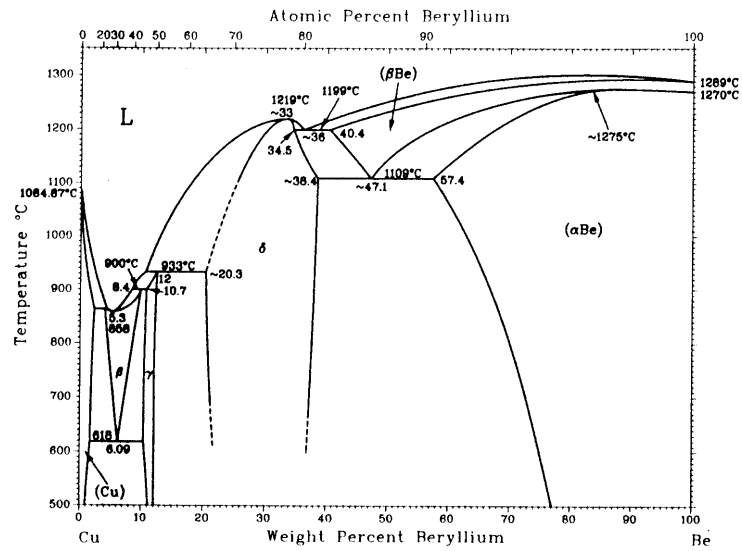


Abbildung 3.11: Das System Kupfer-Beryllium [144]

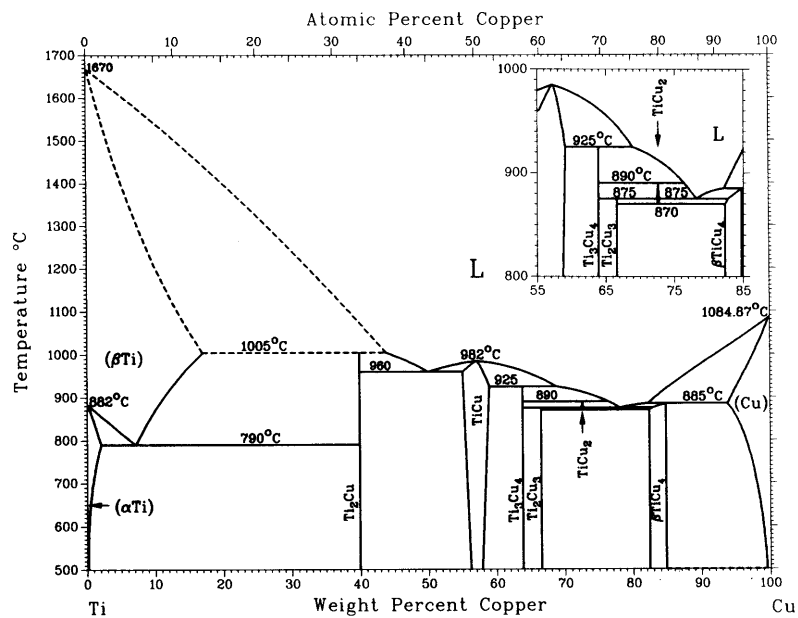


Abbildung 3.12: Das System Kupfer-Titan [144]

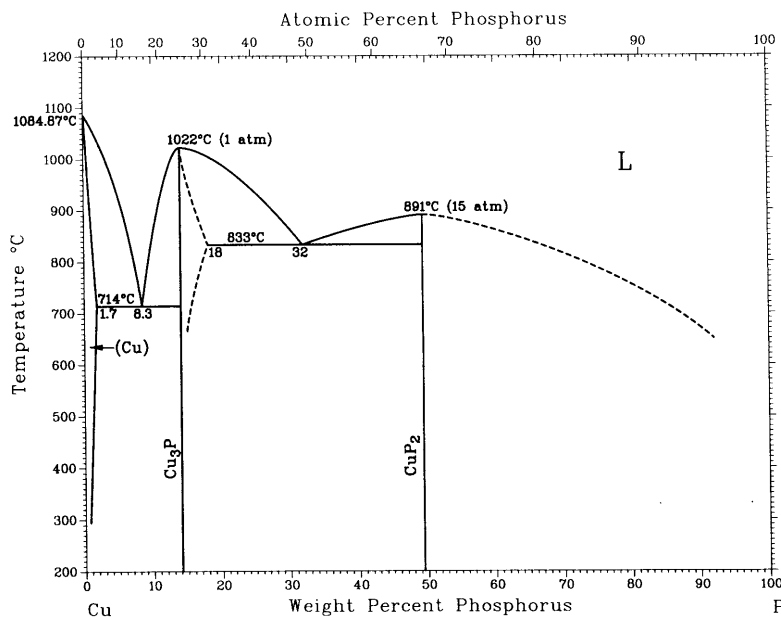


Abbildung 3.13: Das System Kupfer-Phosphor [144]

Weitere in Cu-Ni-Legierungen enthaltene Elemente sind Antimon, Schwefel, Arsen und Wismut. Sie treten nur in geringen Mengen auf und können daher als Verunreinigungen angesehen werden. Sie wirken versprödet auf Kupfer-Nickel-Legierungen. Dies gilt sowohl, wenn diese Elemente allein auftreten, als auch in Kombinationen untereinander [145].

Kupfer und Magnesium bilden eine intermetallische Verbindung MgCu_2 mit einer eutektischen Temperatur von 722 °C. Die Abbildung 3.14 zeigt das Zustandsdiagramm Cu-Mg [141, 144]. Es handelt sich hierbei um ein System mit abnehmender Löslichkeit der intermetallischen Verbindung im α -Mischkristall. Eine Verfestigungswirkung stellt sich allerdings erst bei Magnesiumgehalten von mehr als 1 wt.-% auf. Da MgCu_2 jedoch die Duktilität stark verringert, werden in aller Regel keine technischen Legierungen mit mehr als 1 wt.-% Mg eingesetzt [141]. Die Anwesenheit weiterer Legierungselemente wie zum Beispiel von Zinn verändert jedoch das Ausscheidungsverhalten. Es bildet sich im Dreistoffsystem Cu-Mg-Sn bevorzugt Mg_2Sn [141]. Im System Cu-Ni-Zn wird Mg neben Mn in der Regel zur Desoxidation und Entschwefelung eingesetzt [141].

Kohlenstoff hat kaum einen Einfluß auf die Eigenschaften von Kupfer-Nickel-Legierungen. Zudem verringert sich auch die Löslichkeit von Kohlenstoff in Kupfer mit zunehmendem Gehalt an Nickel [145]. Es kann daher zur Ausscheidung von Graphit auf den Korngrenzen kommen. In Zusammenhang mit Eisen als Verunreinigung oder als Legierungselement ist jedoch die Bildung von Eisenkarbiden

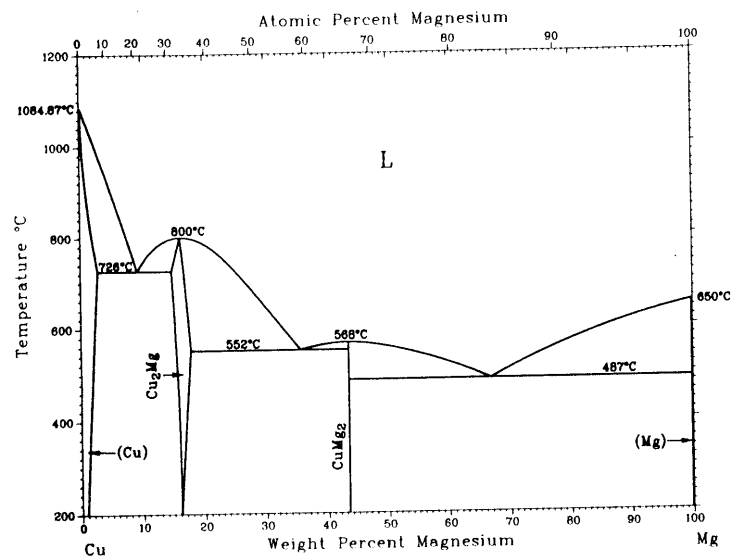


Abbildung 3.14: Das System Kupfer-Magnesium [144]

möglich, was sich ebenso wie die Korngrenzenausscheidung von graphitischem Kohlenstoff negativ auf die Duktilität auswirkt [141].

Blei wird bei Kupfer-Nickellegierungen zur besseren Zerspanbarkeit zugegeben. Es verbessert zudem die Giessbarkeit im Fall von Messingen. Allerdings verringert Blei die Zähigkeit und erhöht die Warmrißempfindlichkeit bei Glühprozessen. Legierungen mit Bleizusätzen werden daher in aller Regel nur kalt umgeformt. Die Warmumformbarkeit von Kupfer wird durch Blei jedoch nicht beeinflusst. Allerdings zeigt Blei im Fall von Kupfer-Nickel-Legierungen eine Beeinträchtigung der Schweißneigung und sollte in Kupfer-Nickel-Knetlegierungen unterhalb von 0.02 % gehalten werden [141, 145, 146].

Sauerstoff wirkt vor allem bei innerer Oxidation zu einer Verschlechterung mechanischer als auch korrosiver Eigenschaften. Dies gilt unter anderem für die Oxidation von Eisen. Die dabei entstehenden Eisenoxide lassen sich auch durch Abbeizen nur schwer entfernen und stellen somit Ausgangspunkte für Korrosionsangriffe dar [141]. Die Abbildung 3.15 zeigt das Zustandssystem Kupfer-Sauerstoff [144].

Im besonderen bei Marinel spielen noch Nb, Si und Ni eine besondere Rolle. Von Grylls [155] wurde nachgewiesen, daß sich hier Nb-Ni-Si-Phasen ausbilden können. Die Abbildung 3.16 zeigt das entsprechende Zustandsdiagramm im isothermen Schnitt bei 800 °C [156]. Andere Darstellungen scheinen nicht zu existieren. Wie aus dem Dreistoffsystem deutlich wird, existieren hier eine ganze Reihe möglicher Kandidaten für intermetallische Ausscheidungen.

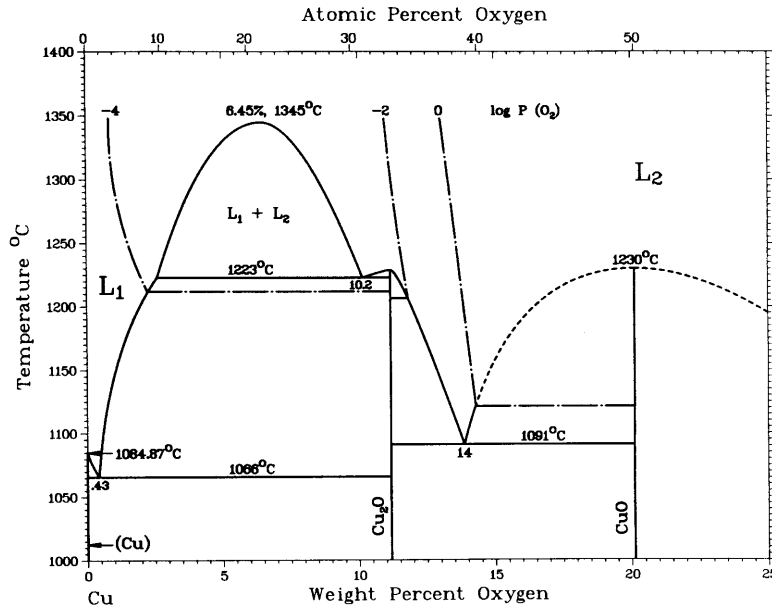


Abbildung 3.15: Das System Kupfer-Sauerstoff [144]

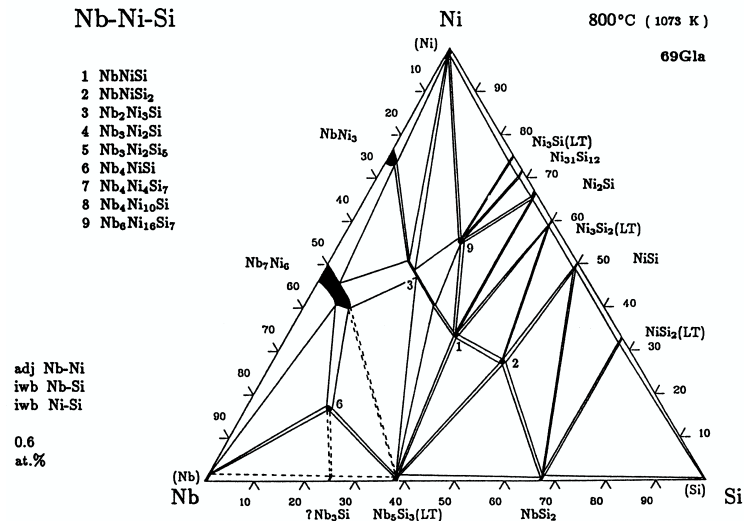


Abbildung 3.16: Das Dreistoffsystem Niob-Nickel-Silizium [156]

	Marinel	
	Patent	Y5111
Kupfer	Gleichgewichtsanteil	
Nickel	13.5 - 20.0	19.0
Aluminium	1.4 - 2.0	1.86
Mangan	3.4 - 9.3	4.41
Eisen	0.5 - 1.5	1.20
Chrom	0.3 - 1.0	0.38
Niob	0.5 - 1.0	0.72
Silizium	0.0 - 0.2	0.12
Schwefel	0.0 - 0.05	k.a.
Zinn	0.0 - 0.05	k.a.
Zink	0.0 - 0.05	k.a.
Magnesium	0.0 - 0.04	k.a.
Kohlenstoff	0.0 - 0.02	k.a.
Blei	0.0 - 0.02	k.a.
Phosphor	0.0 - 0.01	k.a.
Verunreinigungen	max 0.3	

Tabelle 3.3: Chemische Zusammensetzung von Marinel. Alle Werte sind in Gew.-% angegeben. (k.a.: keine Angabe)

3.3 Marinel

Die in dieser Arbeit untersuchte Legierung Marinel ist eine Kupfer-Nickel Legierung mit den weiteren Legierungselementen Mangan, Aluminium, Eisen, Chrom, sowie Niob. Die Elemente Silizium, Schwefel, Zinn, Zink, Kohlenstoff, Magnesium und Blei sind in Spuren enthalten. Die Tabelle 3.3 zeigt den Anteil der Legierungselemente basierend auf dem Patent [157], sowie die tatsächliche Zusammensetzung von Marinel am Beispiel der Charge Y5111, die auch in den Untersuchungen zu dieser Arbeit Verwendung fand. Die Angaben für die chemische Zusammensetzung der Charge Y5111 stammen von Meighs Ltd.

Um sich gegenüber Wettbewerbern abzugrenzen, deckt das Patent eine sehr große Breite an vorstellbaren Zusammensetzungen ab. Neben der chemischen Zusammensetzung spezifiziert das Patent [157] auch mechanische Eigenschaften in Abhängigkeit vom Durchmesser bzw. der Dicke des Produktes, aus dem die Proben gewonnen werden. Auch hier wird mit der Charge Y5111 verglichen. Die Tabelle 3.4 listet die minimal geforderten mechanischen Kennwerte aus dem Patent auf und vergleicht mit real gemessenen Werten aus dem Zertifikat der Charge

	Patent [157]		Y5111
Durchmesser in mm	< 75	> 75	16 *
R _{p0.2} in MPa	700	650	730
R _m in MPa	870	840	925
Dehnung in %	15	12	22

Tabelle 3.4: Mechanische Eigenschaften von Marinel

(* abgedrehte Probe)

Y5111, gemessen von Meighs Ltd. Die angegebenen Werte werden nach der kompletten Fertigung (Guß, Schmieden, Walzen und wenn notwendig einer Wärmebehandlung) gefordert [1–4].

Das Einsatzgebiet von Marinel liegt vor allem im Offshore-Bereich. Marinel wird jedoch auch im Schiffbau eingesetzt. Erschmolzen wird Marinel in einem Standard-Ofen ohne Schutzgasatmosphäre oder weitere Vorkehrungen. Das Schmelzen, Gießen, Schmieden und Walzen folgt dabei firmeninternen Vorschriften [1–4]. Der gesamte Prozeß wird im folgenden Kapitel 4.1 ausführlicher beschrieben.

Die im Kapitel 3.2 getroffenen Aussagen hinsichtlich der Wirksamkeit der Legierungselemente im Fall von Kupfer-Nickel-Legierungen sind im wesentlichen auch hier zutreffend. Bislang konnten als festigkeitssteigernde Phasen nachgewiesen werden [155]:

- Ni₃Al
- Ni₃Nb
- Ni-Nb-Si (orthorhombisch)
- Nb-Ausscheidungen

Nach den Untersuchungen von Grylls [155] sind es dabei vor allen die nanoskaligen kohärenten Ni₃Al-Ausscheidungen, die für die hohe Festigkeit von Marinel nach der thermomechanischen Behandlung verantwortlich sind.

Kapitel 4

Experimentelles

4.1 Herstellung

Das Schmelzen und Giessen von Marinel folgt der firmeninternen Vorschrift [1]. Diese Vorschrift macht Angaben zur Reinheit der einzusetzenden Ausgangsprodukte (Legierungselemente und Vorlegierungen), wann Vorlegierungen und Legierungselemente zulegiert werden, die Schmelz- und Abgußtemperaturen in Abhängigkeit vom Durchmesser der Kokille sowie zu weiteren Einzelheiten. Das Erschmelzen erfolgt unter Luft ohne besondere Vorkehrungen, der Einsatz von Schutzgasen oder Vakuumschmelzeinrichtungen ist derzeit nicht vorgesehen. Als Vorlegierungen bzw. Legierungsmaterial kommen zum Einsatz:

- Elektrolytkupfer (100 % Cu)
- Nickelpellets (100 % Ni)
- Manganspäne (100 % Mn)
- Aluminiumbruchstücke (100 % Al)
- Nagelabschnitte (100 % Fe)
- Cu-Cr-Vorlegierung (90 % Cu, 10 % Cr)
- Nb-Al-Vorlegierung (90 % Nb, 10 % Al)
- Siliziumbruchstücke (100 % Si)

Im Anschluß an das Gießen werden die Masseln geschmiedet, um ein Ausgangsmaterial zu erhalten, daß im weiteren Prozessverlauf durch Walzen in Form gebracht wird. Die einzelnen Prozessabläufe konnten vor Ort beobachtet und einer kritischen Betrachtung unterzogen werden. Vor dem Schmieden und Walzen wird

das Ausgangsmaterial auf 980 °C bis 1000 °C aufgeheizt und dort mindestens zwei Stunden gehalten. Während der Verarbeitung darf zudem die Verarbeitungstemperatur 750 °C nicht unterschreiten. Heizraten, Starttemperaturen, Haltezeiten werden ebenfalls von einer firmeninternen Vorschrift geregelt [2]. Berücksichtigt werden auch unterschiedliche Abmessungen der Gußstücke. Das Schmieden soll bei Temperaturen oberhalb von 800 °C durchgeführt werden.

Zum Walzen werden die Schmiedestücke auf 960 °C bis 980 °C aufgeheizt für mindestens zwei Stunden bei dieser Temperatur gehalten. Auch in diesem Fall gibt es eine Mindestverarbeitungstemperatur von 750 °C, die nicht unterschritten werden darf. Wie auch das Schmelzen und Schmieden wird auch das Walzen durch firmeninterne Vorschriften von Meighs Ltd. geregelt [4].

Werden die vorgegebenen Kennwerte 700 MPa für die Streckgrenze, 870 MPa für die Zugfestigkeit und eine Bruchdehnung von mindestens 15 % nicht erreicht, so ist eine Wärmebehandlung vorgeschrieben. Das gewalzte Material wird in diesem Fall für zwei Stunden bei 350 °C ausgelagert. Sollte auch diese Wärmebehandlung nicht zum Erfolg führen, so kann eine weitere Wärmebehandlung bei 480 °C über 2.5 Stunden durchgeführt werden.

In keinem dieser Schritte wird das Material durch Automaten oder Regelkreise überwacht. Eine Steuerung konnte lediglich im Fall der Öfen beobachtet werden, in denen das Material auf Schmiede- oder Walztemperatur gebracht wird. Auf Grund der Abmessungen dieser Öfen und der Tatsache, daß sie im Dauerbetrieb laufen, kann hier jedoch eine stabile Temperatur vorausgesetzt werden. Die gesamte Verarbeitung des Materials erfolgt manuell. Sinkt beim Schmieden oder Walzen die Temperatur der Werkstücke zu stark, so wird dies nicht mit Meßgeräten festgestellt, sondern von den Bearbeitern während des Prozesses durch Erfahrungswerte anhand der Glühfarbe ermittelt. Dabei besteht allerdings die Gefahr, daß zu stark abgekühltes Material dennoch einer weiteren Verformung unterzogen wird. Dies kann dazu führen, daß die Spezifikation nicht erfüllt wird.

In der Regel erfolgen Tests der mechanischen Kennwerte nach dem letzten Verfahrensschritt. Festgelegt sind hierbei die Streckgrenze sowie Dehnwerte, die erreicht werden müssen. Werden diese Kennwerte nicht erreicht, so kann eine weitere Wärmebehandlung durchgeführt werden. Nach dieser Wärmebehandlung wird erneut eine Testreihe durchgeführt. Ebenso wie die verschiedenen Herstellungsschritte werden auch die zu erreichenden Mindestkennwerte durch eine firmeninterne Vorschrift von Meighs Ltd. geregelt [3].

Neben Material, daß von der Firma Meighs Ltd. zur Verfügung gestellt wurde, erfolgte auch die Herstellung von weiterem Versuchsmaterial. Zugrunde lagen hier die aus dem Patent bekannten Zusammensetzungen sowie die Meighs-Datenblätter zu diesen Werkstoffen. Die nominelle chemische Zusammensetzung dieser Legierungen ist ebenfalls in Tabelle 4.2 aufgeführt. Gegossen wurden Platten mit den Abmessungen 100 mm x 100 mm mit einer Dicke von 20 mm. Aus

diesen Platten wurden Streifen von 20 mm x 20 mm x 100 mm herausgetrennt und mit einer Walze zu Stäben von 10 mm Durchmesser warm ausgewalzt. Zuvor erfolgte eine Lösungsglühung der Stäbe bei 980 °C für die Dauer von zwei Stunden im Ofen. Aus den Stäben wurden dann Proben für weitere Tests gefertigt. Das Erhitzen wie auch das Walzen folgte den vorgegebenen Richtlinien [1, 2, 4], mit der Ausnahme, daß das Material nicht geschmiedet wurde. Bei diesem Material sollte das Ausgangsgefüge festgestellt werden, sowie der Einfluss der Umformung durch Walzen auf die Eigenschaften.

Für die Untersuchungen kamen verschiedene Modifikationen mit unterschiedlichen Durchmessern und Eigenschaften zum Einsatz. Die Tabelle 4.1 zeigt diese Modifikationen, ihre Batch-Nummer sowie ihre Abmessungen. Die chemischen Zusammensetzungen der unterschiedlichen Legierungen sind in Tabelle 4.2 aufgelistet. Leider konnte jedoch nicht ausreichend Material einer einzigen Qualität geliefert werden. Auch wurde nicht in jedem Fall die chemische Analyse der Legierungen mitgeliefert.

Für die eigentlichen Untersuchungen der SpRK wurde im wesentlichen Material der Chargen Y5111 und 5347 eingesetzt. Beide Chargen erfüllten die Vorgaben hinsichtlich der in der Spezifikation geforderten Festigkeit sowie der sonst geforderte Eigenschaften [3]. Auch hinsichtlich der Durchmesser der Stangen sind beide Chargen vergleichbar. Ebenfalls aufgeführt sind Vergleichswerkstoffe. Hiduron[©] ist ein ebenfalls von Meighs Ltd. hergestellter Werkstoff, aus dem Marinel entwickelt wurde. Neuralloy[©] stellt eine Entwicklungsvariante von Marinel dar, dessen Zusammensetzung auf den Arbeiten von Grylls basiert [155]. Die Legierungen N2292, N2296 wurden unter ähnlichen Bedingungen wie N2300 (Neuralloy) erschmolzen. Nibron Special[©] ist ein Marinel vergleichbarer Werkstoff der Firma Columbia Metals Ltd., England.

Bezeichnung	Batch Nr.	Bemerkungen
Marinel 1	N/A	4 Stangen (in spec.) Länge 300 mm, ø 32 mm
Marinel 2	Y4019/3C	1 Stange (out of spec.) Länge 600 mm, ø 21 mm
Marinel 3	Y5111	5 Stangen (in spec.) Länge 3000 mm, ø 19 mm
Marinel 4	Y5127	1 Stange (out of spec.) Länge 110 mm, ø 64 mm, halbiert
Marinel 5	Y5347	1 Stange (in spec.) Länge 6000 mm, ø 19 mm
Marinel 6	Y5348	1 Stange (out of spec.) 300 mm, ø 19 mm

Tabelle 4.1: Untersuchte Marinel-Varianten

Bezeichnung	Batch Nr.	Bemerkungen
Marinel 7	Y5903	1 Stange (in spec.) Länge 560 mm, \varnothing 63 mm
Marinel 8	Y5296	1 Stange (in spec.) 2300 mm, \varnothing 19 mm
Marinel 9	Y5093	Hiduron 130©, 1 Stange (in spec.) Länge 900 mm, \varnothing 25 mm
Marinel 10	Y5345	1 Stange (in spec.) Länge 1500 mm, \varnothing 38 mm
Nibron	B8873	Nibron Special©, 1 Stange (in spec.) Länge 300 mm, \varnothing 19 mm
Variante 1	N 2300	Neuralloy© [155], 1 Stange Länge 110 mm, \varnothing 38 mm
Variante 2	N 2292	Marinel, Länge 110 mm, \varnothing 38 mm
Variante 3	N 2296	Marinel-Basis ohne Nb und Cr, Länge 110 mm, \varnothing 38 mm
Leg. C1		Marinel, Clausthal, gewalzt
Leg. C2		Marinel-Basis ohne Nb, Clausthal, ge- walzt
Leg. C3		Hiduron 130, Clausthal, gewalzt
Leg. C4		Hiduron 191, Clausthal, gewalzt

Tabelle 4.1: Marinel-Varianten, die in der vorliegenden Arbeit Eingang in die Untersuchungen fanden.

in spec.: gemäß der Spezifikation [157]

out of spec.: außerhalb der Spezifikation von Meighs Ltd. [157]

4.2 Probenfertigung

Die Probenherstellung erfolgte aus Material im Lieferzustand. In Einzelfällen wurde vor der Herstellung von Proben noch eine Wärmebehandlung am Ausgangsmaterial durchgeführt. Bei der Herstellung der Proben wurde die übliche Sorgfalt an den Tag gelegt, um zu gewährleisten, daß durch die Herstellung selbst (zum Beispiel über Drehen) keine zusätzliche Beeinflussung der Proben erfolgte. Wesentlich ist in diesem Zusammenhang der Zustand der Oberfläche, da hier der korrosive Angriff ansetzt und starke Verformungen hohe Versetzungsdichten zur Folge haben. Als Konsequenz setzt hier ein verstärkter Korrosionsangriff ein und derartige Stellen können als Auslöser für SpRK wirken.

in wt.-%						
	Cu	Al	Ni	Fe	Mn	Cr
Marinel 1	N/A					
Marinel 2	Y4019/3C	rem.	1.86	N/A, Marinel		
Marinel 3	Y5111	rem.	18.93	1.20	4.41	0.38
Marinel 4	Y5127			0.76	4.52	0.39
Marinel 5	Y5347			N/A, Marinel		
Marinel 6	Y5348			N/A, Marinel		
Marinel 7	Y5903	rem.	18.23	1.01	4.28	0.44
Marinel 8	Y5296	rem.	19.02	1.15	4.72	0.50
Marinel 10	Y5093			N/A, Hiduron 130		
Marinel 11	Y5345			N/A, Marinel		
Nibron	B8873	rem.	2.8	1.12	0.34	-
Variante 1	N2300	rem.	1.5	2.0	4.5	0.1
Variante 2	N2292			N/A, Marinel		
Variante 3	N2296			N/A, Marinel ohne Nb and Cr		
Leg. C1	-	rem.	1.40-2.00	14.00-19.00	0.60-1.40	3.50-5.50
Leg. C2	-	rem.	1.40-2.00	14.00-20.00	0.60-1.40	3.50-5.50
Leg. C3	-	rem.	2.00-4.00	13.00-16.00	0.50-2.50	0.10-0.50
Leg. C4	-	rem.	1.00-2.00	13.50-16.50	0.70-1.20	3.50-5.50

Tabelle 4.2: Chemische Zusammensetzung der untersuchten Marinelorten. Alle Werte sind in wt.-% angegeben, die Verunreinigungen sind in Übereinstimmung mit den Meighs Datenblättern zu diesen Werkstoffen

4.3 Wärmebehandlungen

Es wurden Wärmebehandlungen als Vorversuche und für die eigentlichen Untersuchungen an Marinel durchgeführt. Die erste und dritte Serie war Marinel mit mechanischen Kennwerten, die die Spezifikation erfüllten, die zweite Serie bestand aus Marinel außerhalb der Spezifikation. Das Material außerhalb der Spezifikation stammt aus der Serie Y4019/3C (Marinel 2). Mit den Wärmebehandlungen sollte eine Restauration der mechanischen Kennwerte auch nach einer fehlerhaften thermomechanischen Behandlung ermöglicht werden.

Lösungsglühen		
Temperatur in °C	Haltezeiten in h	Bezeichnung
750	1, 2, 3	Marinel 1 und Marinel 2
850	1, 2, 3	Marinel 1-3
950	1, 2, 3	Marinel 1-3
Auslagern		
Temperatur in °C	Haltezeiten in h	
330 - 750	1, 2	Marinel 2
500	1, 3, 5, 8, 10, 15, 24	Marinel 1
570	1, 2	Marinel 2
600	1, 3, 5, 8, 10, 15, 24	Marinel 1 (Lieferzustand und lösungsgeglüht)
600	1, 2	Marinel 2
630	1, 2	Marinel 2
650	1, 3, 5, 8, 10, 15, 24	Marinel 1
700	1, 3, 5, 8, 10, 15, 24	Marinel 1

Tabelle 4.3: Wärmebehandlungen von Marinel

Das Lösungsglühen wurde bei 750 °C, 850 °C und bei 950 °C durchgeführt, mit Glühzeiten von einer, zwei und drei Stunden. Die gewählten Temperaturen lagen im Fall von 750 °C und 850 °C deutlich unterhalb der normalen Behandlungstemperaturen beim Schmieden und Walzen, 950 °C liegt nahe an der vorgeschriebenen Mindesttemperatur von 960 °C beim Walzen. Nach dem Lösungsglühen wurde in Wasser abgeschreckt. Dem Lösungsglühen folgte eine Untersuchung der Härte sowie des Gefüges. Im weiteren Verlauf der Untersuchungen wurde eine Auslagerung der lösungsgeglühten Werkstoffe durchgeführt. Die Auslagerung wurde bei 330 °C gestartet, dann in Schritten von je 30 °C wurde bis zu einer

Maximaltemperatur von 750 ° ausgelagert. Nach Informationen der Fa. Meighs. sollten erste Ausscheidungen bereits bei 330 °C zu beobachten sein. Die Auslagerungszeit bei dieser Serie betrug eine Stunde. Nach dem Auslagern wurde an Luft abgekühlt. Es wurde hierfür Marinel Y5111 untersucht, daß sich innerhalb der Spezifikation befand.

Basierend auf den Auswertungen der Versuche hinsichtlich der Lösungsglühung (Kapitel 5.1) wurde eine Auslagerungstemperatur von 850 °C als Standard für die weiteren Untersuchungen festgelegt. Die Proben wurden bei 850 °C lösungsgeglüht. Die Auslagerung fand bei 500 °C, 600 °C und 700 °C für ein, drei, fünf, acht, zehn, fünfzehn und 24 Stunden statt. Verglichen wurde diese Serie mit Marinel 1 innerhalb der Spezifikation, das zuvor nicht lösungsgeglüht wurde, jedoch bei 600 °C ausgelagert wurde. Die Tabelle 4.3 zeigt die komplette Matrix an Wärmebehandlungen.

Der Einfluß einer Wärmebehandlung auf die Eigenschaften von Marinel innerhalb der Spezifikation wurde an einer weiteren Serie von Proben untersucht. Die Wärmebehandlung erfolgte in Anlehnung an die firmeninterne Regelung für die Wärmebehandlung nach dem Schmieden und Walzen im Fall [3]. Als Behandlungstemperatur wurden 480 °C festgelegt, die Proben wurden für 2.5, 5 und 10 Stunden ausgelagert.

4.4 Härtemessungen

Härtemessungen nach Vickers HV 2 [158] erfolgte am Ausgangsmaterial (Y5111) sowie an Proben, die einer Wärmebehandlung unterzogen wurden. Bei den Proben handelte es sich um einfache planparallele Abschnitte aus dem gelieferten Material. Vor den Härtemessungen wurden alle Proben geschliffen bis hin zu einer Körnung von 1200.

4.5 Zugversuche

Die Zugversuche wurden mit einer Instron-Zugprüfmaschine (Typ 1195) in Übereinstimmung mit der DIN/EN durchgeführt [54, 55]. Bei den Zugproben handelte es sich um leicht modifizierte Proben mit einer Meßlänge von 25.4 mm und einem Durchmesser von 5 mm ohne ein Gewinde. Die Probenform ist in Abbildung 4.1 wiedergegeben.

Neben Zugversuchen bei Raumtemperatur wurden auch Zugversuche bei 80 °C und 100°C durchgeführt. 80 °C wurde zudem auch als obere Testtemperatur für die Versuche zur SpRK gewählt. Diese Temperatur wurde von Meighs Ltd. als die maximale Temperatur angegeben, der Marinel im Einsatz ausgesetzt wird.

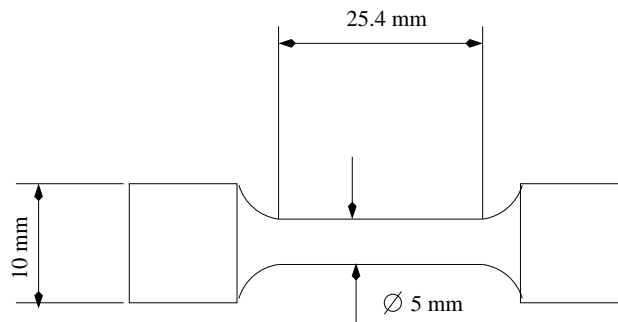


Abbildung 4.1: Standard-Zugprobe

Testtemperatur °C	Dehnrates s^{-1}
Raumtemperatur (RT), 80, 100	$3.33 \cdot 10^{-3}$
RT, 80, 100	$3.33 \cdot 10^{-4}$
RT, 80, 100	$3.33 \cdot 10^{-5}$
RT ¹ , 80 ²	$6.00 \cdot 10^{-6}$
RT ¹ , 80 ²	$1.25 \cdot 10^{-6}$

Tabelle 4.4: Testbedingungen für die Zugversuche

¹: SSRT-Versuche an Luft

²: SSRT-Versuche in Wasser

Mit der Untersuchung bei unterschiedlichen Dehnraten soll der Einfluß der Dehnrates ermittelt werden. Dies dient zudem im Vergleich zu den Dehnraten, wie sie typischerweise bei den Untersuchungen zur SpRK bei SSRT-Untersuchungen auftreten. Tabelle 4.4 gibt neben den Testtemperaturen auch die unterschiedlichen Dehnraten, bei denen Zugversuche durchgeführt wurden. Die Zugversuche wurden ergänzt durch eine Serie von Versuchen in der Versuchseinrichtung für die SSRT-Untersuchungen. Diese Versuche dienten im wesentlichen zur Ermittlung von Vergleichswerten, auf welche die SSRT-Untersuchungen in korrosiven Medien bezogen werden konnten. Bedingt durch den Versuchsaufbau sind jedoch die Probenabmessungen deutlich verschieden von den Standardzugproben. Die Abmessungen dieser Proben sind in Kapitel 4.6.2 beschrieben. Weiterhin konnten Versuche bei erhöhter Temperatur für die Dehnraten von $6 \cdot 10^{-6} s^{-1}$ und $1.25 \cdot 10^{-6} s^{-1}$ nur dadurch realisiert werden, daß die Anwärmung der Proben über ein Wasserbad im Probenbehälter erfolgte.

Testmedium	Konzentration	Prüftemperatur
NaCl	3%	RT, 80 °C
NaCl	10%	RT, 80 °C
NaCl	15%	RT, 80 °C
NaCl	20%	RT, 80 °C
MgCl ₂	20%	RT, 80 °C
NH ₄ Cl	10%	RT, 80 °C
MgClO ₄	gesättigt	RT, 80 °C
S ²⁻	1m	RT, 80 °C

Tabelle 4.5: Testmedien in wässriger Lösung, Konzentrationen und Prüftemperaturen für C-Ring-Tests

4.6 Spannungsrißkorrosion

Die Untersuchungen zur SpRK-Empfindlichkeit wurden im wesentlichen an C-Ringen und mit Hilfe von SSRT-Tests durchgeführt. In beiden Fällen wird das Verhalten der Probe unter einer vorgegebenen Belastung untersucht. Die eingesetzten Prüfmedien und die Prüftemperaturen zeigt die Tabelle 4.5. Alle Prüflösungen wurden mit herkömmlichen Salzen für die chemische Analyse angesetzt. Für die Herstellung der S²⁻-Lösungen wurde statt H₂S Na₂S in wässriger Lösung verwendet. Der Einsatz von Na₂S wird auch in der Literatur belegt [64, 159–168] und ist insgesamt wesentlich unproblematischer als die Verwendung von Schwefelwasserstoff. H₂S unterliegt gewissen Restriktionen hinsichtlich seiner MAK-Werte, es ist zudem hochgiftig und explosiv.

Da das Einsatzgebiet von Marinel bevorzugt in Seewasseranwendungen liegt, wurde zunächst der Schwerpunkt der Untersuchungen auf NaCl-haltige Medien mit unterschiedlichen Cl⁻-Konzentrationen gelegt. Ergänzt wurden diese Untersuchungen durch eine ammoniakalische Lösung, die im Fall verschiedenster Kupferbasislegierungen verantwortlich für SpRK ist. Ähnliches gilt für S²⁻-Ionen im Bereich von Stählen. S²⁻-Ionen können aus mehreren Quellen stammen: Schmiermittel wie MoS₂ können sich im Seewasser unter Temperatureinfluss zersetzen oder durch die Zersetzung von organischen Produkten kann es zur Entstehung von H₂S kommen. MgCl₂ ist bekannt dafür, im Fall von Stählen SpRK auszulösen. MgClO₄ wurde zusätzlich ins Testprogramm aufgenommen.

Als Prüftemperatur wurde RT als Bezugspunkt gewählt. Bedingt durch die Tatsache, daß sämtliche Prüfmedien wässrige Lösungen sind, wurde die maximale Prüftemperatur auf 80 °C festgesetzt. Diese Temperatur wird nach Auskunft der Fa. Meighs auch im Praxiseinsatz häufig erreicht. Bei dieser Temperatur ist eine

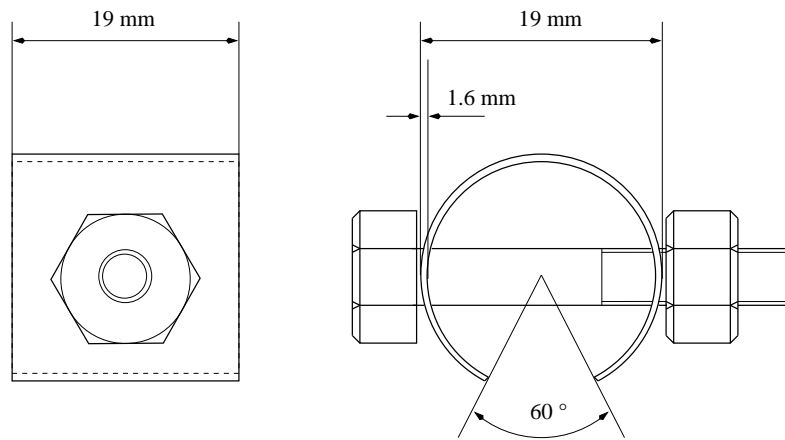


Abbildung 4.2: Probenabmessungen für C-Ring-Tests

erhöhte chemische Aktivität der verschiedenen Ionen und damit auch eine Beeinflussung der SpRK zu erwarten. Höhere Temperaturen als 80 °C spielen kaum eine Rolle. In geschlossenen Systemen kann es je nach den Umgebungsverhältnissen zu einem Druckaufbau kommen, der das gesamte System beeinflussen kann. Zudem verhält sich Wasser bei erhöhten Temperaturen unter Druck vollständig anders als in offenen Systemen. Hier ist mit einem Abdampfen größerer Mengen Wasser zu rechnen. Die Folge ist ein Anstieg der jeweiligen Ionenkonzentration im wässrigen Medium, der sich dann wieder auf die SpRK auswirken kann. Tests bei tiefen Temperaturen wurden ausgeschlossen. Deutlich unterhalb von 0 °C gefrieren auch NaCl-reiche Lösungen und man kann erwarten, daß in Eis keine SpRK mehr auftritt, auch auf Grund der Tatsache, daß chemische Reaktionen bei tiefen Temperaturen stark gehemmt sind und extrem langsam ablaufen.

4.6.1 C-Ring-Tests

C-Ring-Tests wurden mit Marinel Y5111 durchgeführt. Die Probenform ist in Abbildung 4.2 abgebildet. Die Proben wurden entsprechend der EN ISO 7539 [44] gefertigt. Eine Vorspannung wird über eine Schraube aufgebracht, die Größe der Vorspannung kann über die Änderung des Durchmessers des Rings ermittelt werden.

$$D_f = D \pm \Delta D$$

$$\Delta D = \frac{\sigma \pi d^2}{4EtZ}$$

σ in MPa	19 mm Durchmesser		17 mm Durchmesser	
	ΔD in mm	D in mm	ΔD in mm	D in mm
-	0.00	19.00	0.00	17.50
50	0.06	18.94	0.05	17.45
100	0.12	18.88	0.10	17.40
150	0.18	18.82	0.15	17.35
200	0.24	18.76	0.20	17.30
250	0.30	18.70	0.25	17.25
300	0.37	18.63	0.31	17.19
350	0.43	18.57	0.36	17.14
400	0.49	18.51	0.41	17.09
450	0.55	18.45	0.46	17.04
500	0.61	18.39	0.51	16.99
550	0.67	18.33	0.56	16.94
600	0.73	18.27	0.61	16.89
650	0.79	18.21	0.66	16.84
700	0.85	18.15	0.71	16.79
750	0.91	18.09	0.76	16.74
770	0.94	18.06	0.78	16.72
800	0.97	18.03	0.81	16.69
850	1.04	17.96	0.87	16.63

Tabelle 4.6: Numerischer Zusammenhang zwischen Spannung, Durchmesseränderung und Außendurchmesser eines C-Ringes. $t = 1.5$ mm, $E = 140$ GPa

D ist der Außendurchmesser des unbelasteten C-Rings, D_f der Durchmesser im belasteten Zustand. t ist die Wandstärke des C-Rings, d der mittlere Durchmesser, der sich aus $D - t$ ergibt. ΔD ist die Änderung des Außendurchmessers, um eine gewünschte Spannung σ einzustellen. Alle Angaben für D, ΔD , d und t sind in Millimetern. E ist der E-Modul des Materials (angegeben in MPa), aus dem der C-Ring gefertigt wurde. Z ist ein Korrekturfaktor für gebogene Proben. Im Fall der vorliegenden C-Ring-Proben beträgt $Z = 0.94$. Den numerischen Zusammenhang zwischen der Durchmesseränderung, des Außendurchmessers und der Spannung zeigt die Tabelle 4.6. Im Idealfall zeigen Spannung und Durchmesseränderung einen linearen Verlauf. Ein nichtlinearer Verlauf bedeutet gleichzeitig plastische Verformung in größerem Ausmaß.

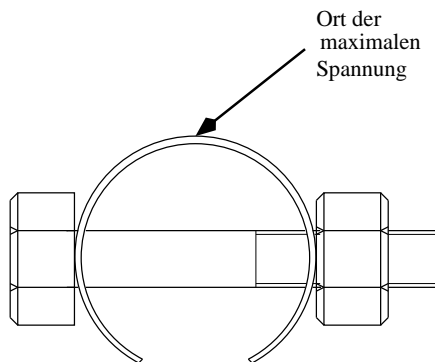


Abbildung 4.3: Ort der maximalen Spannung bei einem C-Ring-Tests

Die angegebenen Formeln haben streng genommen ihre Gültigkeit nur im elastischen Bereich. Sollen höhere Verformungen aufgebracht werden, so muß man auf jeden Fall mit Dehnungsmeßstreifen (DMS) arbeiten, um die tatsächlichen Spannungen zu ermitteln. Vergleichsuntersuchungen ergaben jedoch eine sehr gute Übereinstimmung der mit DMS ermittelten Spannungen und den errechneten Spannungen bis hin zu einem Überschreiten der Streckgrenze um 20 %. Gemessen wurde die Durchmesseränderung mit einer Bügelmessschraube. Der Ermittlung des Aussendurchmessers mit Hilfe einer Bügelmessschraube wurde der Vorzug gegeben, vor allem um den Einfluß des Klebstoffes auf das Korrosionsverhalten von Marinel auszuschließen.

Bei den vorgenommenen Untersuchungen wurden Schrauben aus Marinel gefertigt, um auch hier Einflüsse zum Beispiel durch Kontaktkorrosion auszuschließen. Weiterhin wurden die C-Ringe noch in Lack getaucht, um lediglich die am höchsten belastete Stelle des C-Rings (Abbildung 4.3) in Kontakt mit dem Testmedium zu bringen.

Die Tabelle 4.5 zeigt die für die Tests eingesetzten Medien und Prüftemperaturen. Getestet wurde bei Raumtemperatur sowie bei 80 °C. Die Proben wurden über die Streckgrenze hinaus vorbelastet (770 MPa). Alle Proben wurden getrennt voneinander in separaten Behältern dem Testmedium ausgesetzt und nach Ablauf vorgegebener Zeiten auf Risse untersucht. Die Untersuchung hätte entsprechend der Norm nach 30 Tagen beendet werden können, wurde jedoch auf einen Zeitraum von 60 Tagen ausgedehnt. Nach Abschluß der Versuche erfolgte zunächst eine Prüfung mit dem bloßen Auge. Anschließend wurden alle C-Ring-Proben zusammengedrückt, um etwaige Risse deutlich hervortreten zu lassen. Nach der Norm [44] ist allerdings bereits die rein optische Prüfung nach einer Prüfzeit von 30 Tagen als Versagenskriterium ausreichend.

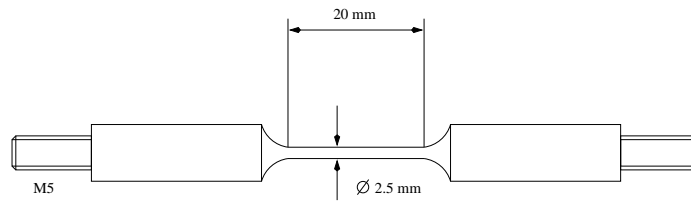


Abbildung 4.4: Probenform 1 für SSRT-Untersuchungen

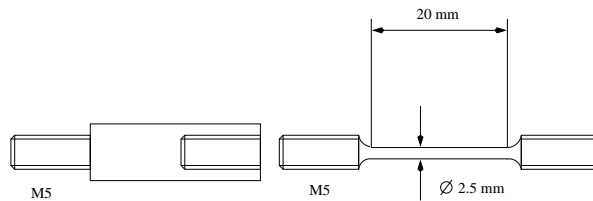


Abbildung 4.5: Probenform 2 für SSRT-Untersuchungen

4.6.2 SSRT-Versuche

Zum Einsatz kamen zwei Probentypen für die SSRT-Untersuchungen. Die unterschiedlichen Probenformen zeigen die Abbildungen 4.4 und 4.5. Abbildung 4.4 zeigt die anfangs gewählte Probenform mit einem langen Schaft und einer Meßlänge von 20 mm bei einem Durchmesser von 2.5 mm in der Meßlänge. Die gesamte Probe wurde in einen passenden Probenbehälter eingesetzt, die Abdichtung erfolgte am Schaft mit Teflonband. Die Einspannung in die Zugvorrichtung erfolgte über M5-Gewinde an den Enden des Schaftes.

Im Laufe der Versuche wurde die Probenform modifiziert. Die Abbildung 4.5 zeigt diese modifizierte Form. Unverändert geblieben sind die Meßlänge und der Durchmesser in der Meßlänge. Dagegen wurde der lange Schaft mit dem relativ großen Durchmesser ersetzt durch ein M5-Gewinde. Diese Proben werden in einen passende Halterung eingesetzt, mit einem M5-Gewinde am Ende und einer Bohrung ebenfalls mit einem M5-Innengewinde, um die Proben einzusetzen. Die Probenhalter sind ebenfalls aus Marinel gefertigt, um etwaige Effekte wie zum Beispiel Kontaktkorrosion durch unterschiedliche Materialien zu vermeiden. Der Vorteil der neuen, modifizierten Probenform lag vor allem im geringeren Materialverbrauch bei der Fertigung der Proben. Hinsichtlich ihres Verhaltens bei den SSRT-Untersuchungen ergaben sich keine Unterschiede im Verhalten der beiden Probenformen

Analogeingänge	16
Analogausgänge	2
Digitalkanäle	2
I/O pro Kanal	16
Auflösung	12 bit
Summenabtastrate	100 kHz
max. Spannungsbereich	$\pm 10 \text{ V}$
min. Spannungsbereich	$\pm 1 \text{ V}$

Tabelle 4.7: Daten der Meßwerterfassungskarten

4.6.3 Versuchsaufbau

Für die Untersuchung der SpRK wurden zwei Zugprüfmaschinen der Fa. Fackert eingesetzt. Zur Aufnahme der Messwerte wurde für jede Zugmaschine ein Computer mit einer Messwerterfassungskarte der Firma BMC in Betrieb genommen. Es handelte sich dabei um 16-bit-Steckkarten für handelsübliche PC unter dem Betriebssystem MS-DOS. Die Eckdaten der eingesetzten Meßwerterfassungskarten sind in Tabelle 4.7 aufgeführt. Ergänzt wurde diese Ausstattung durch passende Anschlußelektronik sowie durch Lastmeßdosen der Fa. Hottinger Baldwin mit einem Meßbereich von 20 kN bzw. 50 kN, um die Spannungen während der Versuche zu ermitteln. Um Abweichungen ausschließen zu können, wurden je zwei Versuche mit gleichartigen Proben parallel in beiden Maschinen unter gleichen Testbedingungen gefahren. Es konnten jedoch keine nennenswerten Abweichungen zwischen beiden Meßanordnungen gefunden werden. Die Abbildung 4.6 zeigt als Schema die Versuchsanordnung für den Einsatz der Lastmeßdosen.

Für die eigentliche Prüfung der Proben wurde ein passender Probenbehälter konstruiert. Alle verwendeten Materialien, die in Kontakt mit den Proben oder dem Testmedium kommen konnten, wurden aus Kunststoffen hergestellt (Plexiglas und Trovidur®). Die Plexiglaswand und der Boden aus Trovidur wurden mit Sekundenkleber verklebt. Zur zusätzlichen Abdichtung wurde der Boden mit Epoxidharz ausgegossen. Im Boden des Behälters sowie im Deckel befanden sich passende Aufnahmen sowohl zur Durchführung der Proben wie auch zur Abdichtung. Der Deckel wies zudem noch weitere Durchführungen auf, zum Beispiel für Sensoren zur Temperatur- und Spannungsmeßung, zum Befüllen mit Testmedien und zur Aufnahme etwaiger weiterer Meßfühler. Abbildung 4.8 zeigt einen Probenbehälter, mit einem vollständigen Meßaufbau inklusive einer Haber-Luggin-Kapillare und einer Platin-Gegenelektrode. Zum Einsatz bei diesen Versuchen kam ein Potentiostat der Fa. Jaisse (Modell 1031A). Neben seiner Funktion zur Messung von Stromdichte-Potential-Kurven kann ein Potentiostat auch zur

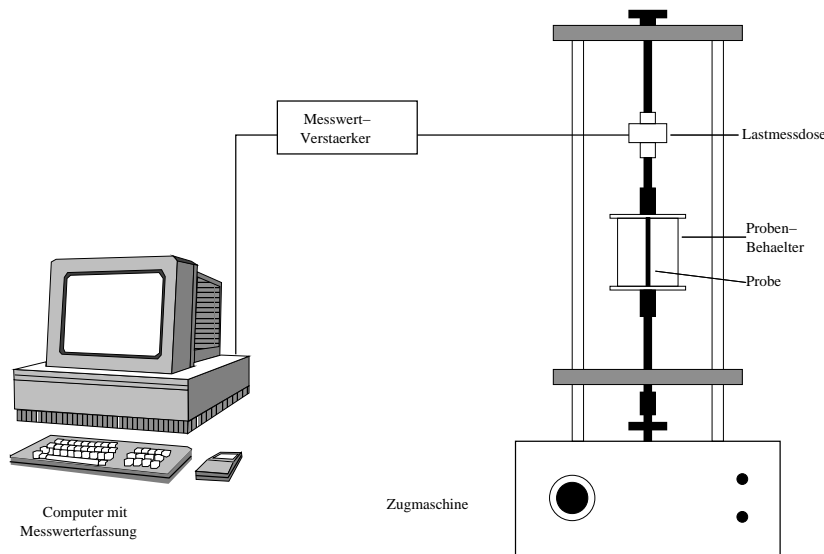


Abbildung 4.6: Versuchsaufbau zur Untersuchung der Spannungsrißkorrosion

Einstellung einer konstanten Spannung verwendet werden, indem ein konstantes Elektrodenpotential eingestellt wird [7]. Die Abbildung 4.7 zeigt die entsprechende Versuchsanordnung.

Vorversuche wurden mit einem kompletten Setup durchgeführt, der auch eine Spannungsquelle zum Anlegen einer Spannung (-1V) zum Schutz der Probe beinhaltete. Die weiteren Versuche zeigten allerdings, daß das Vorhandensein einer Spannung keinen Einfluß auf den Verlauf der Versuche hatte. Ebenso wenig konnten Erkenntnisse durch den Einsatz zur Messung der Spannung während des Versuches gewonnen werden. Auf Grund der Tatsache, daß es sich bei Marinel um ein sehr korrosionsbeständiges Material handelt, wurde daher entschieden, die folgenden Versuche ohne eine zusätzliche angelegte Spannung durchzuführen.

Zur Durchführung der Versuche stellte die Maschine drei unterschiedliche Traversengeschwindigkeiten zur Verfügung. Die Traversengeschwindigkeiten waren exakt geregelt und erzeugten konstante Dehnungen während der Versuche. Die Traversengeschwindigkeiten sind zusammen mit den Dehnraten, bezogen auf die Meßlänge von 20 mm, und der abgeschätzten minimalen Versuchsdauer in Tabelle 4.8 dargestellt.

Die ersten Versuche wurden mit der Traversengeschwindigkeit I durchgeführt, dann wurden alle weiteren Versuche mit der Traversengeschwindigkeit II gefahren. Die Traversengeschwindigkeit III wurde nur in Vorversuchen eingesetzt, nicht jedoch bei den eigentlichen SprK-Tests, da die Versuchszeiten pro Versuch bei weitem zu lang gewesen wären.

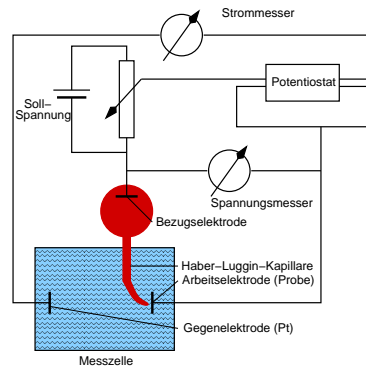


Abbildung 4.7: Prinzip der potentiostatischen Messung von Stromspannungskurven [7]

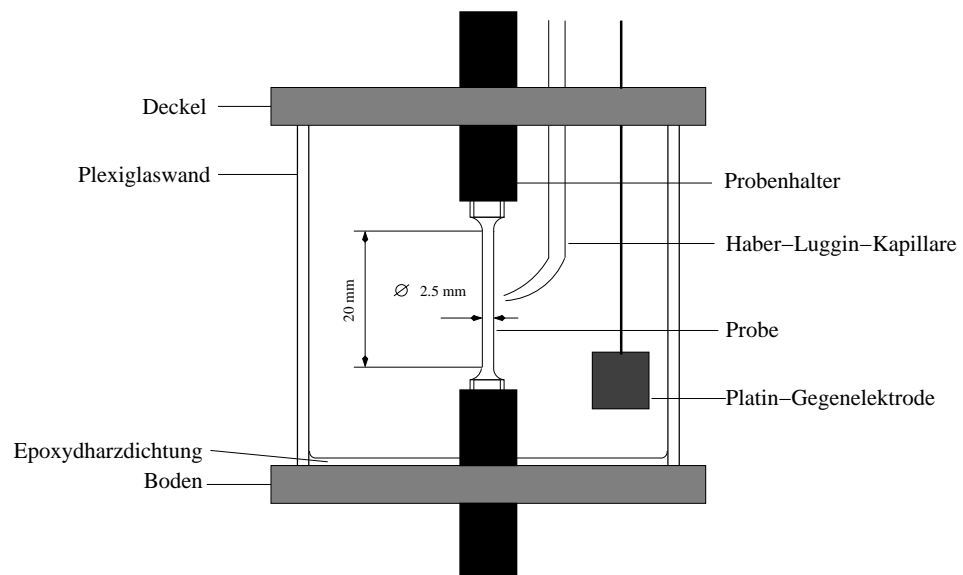


Abbildung 4.8: Probenbehälter

	Traversengeschwindigkeit keit $10^{-4} \text{ mm s}^{-1}$	Dehnrates 10^{-6} s^{-1}	Versuchsdauer h
I	1.25	6.25	9
II	2.50	1.25	48
III	5.00	0.25	120

Tabelle 4.8: Traversengeschwindigkeiten, Dehnraten (bei 20 mm Meßlänge) und durchschnittliche Versuchsdauer

Prüfmedium	Konzentration in %	Prüftemperatur in °C
Luft	-	RT
NaCl	3 - 20	RT - 80
NH ₄ Cl	10	RT - 80
MgClO ₄	gesättigt	RT - 80
MgCl ₂	20	RT - 80
Na ₂ S	1 molar	RT - 80

Tabelle 4.9: Prüfmedien, Konzentration der Lösungen, Testtemperaturen für die SSRT-Untersuchungen

Die Versuche wurden bei Raumtemperatur, sowie bei erhöhten Temperaturen bis hin zu 80 °C durchgeführt. Als Heizung wurde eine einfache Heizfolie aus Kunststoff mit integrierten Heizdrähten eingesetzt. Die Regelung der Temperatur erfolgte über die Regelung der Heizspannung. Entsprechende Wertepaare aus Spannung und der daraus resultierenden Temperatur wurden in Vorversuchen ermittelt.

Getestet wurde in unterschiedlichen Medien. Die Tabelle 4.9 gibt einen Überblick über die Testmedien, die unterschiedlichen Testtemperaturen, sowie die Konzentration der Testmedien. Alle Testmedien wurden in destilliertem Wasser gelöst.

4.6.4 Software

Alle eingesetzten Meßfühler gaben als Meßgröße Spannungen aus, die bei Bedarf durch einen Meßverstärker geleitet wurden. Zum Einlesen der Werte in einen Computer wurde die mit den Meßwerterfassungskarten der Firma BMC mitgelieferte Software NextView Light[©] eingesetzt. Alle Werte wurde nach Einlesen in

den Computer sofort auf die Festplatte gespeichert. Zum Einlesen wurden unterschiedliche Scanrate getestet, die Versuchswerte wurden dann mit einer Scanrate von einem Meßwert alle 2.5 Sekunden ermittelt. Als minimale Scanrate wäre ein Wert pro 60 Sekunden möglich gewesen. Es wurde anfangs auch mit höheren Scanraten experimentiert, um etwaige Rißentstehung frühzeitig erkennen zu können. Dies konnte jedoch in keinem Fall bestätigt werden.

Zur weiteren Auswertung der Versuchsergebnisse wurde Software aus dem Open-Source-Bereich eingesetzt. Dies beruhte zunächst darauf, daß Bearbeitungssoftware wie zum Beispiel Origin[©] nicht zur Verfügung stand und die derzeit aktuelle Version der Tabellenkalkulation Excel 4.0[©], lediglich 16.000 Zeilen bearbeiten und nur 4.000 davon grafisch darstellen konnte (bei durchschnittlich ca 100.000-150.000 Zeilen Meßdaten pro Versuch). Zudem war die Bearbeitungs-geschwindigkeit auch auf aktuellen PC's (Beginn der Messungen Mitte 1997) mit Microsoft-Produkten inakzeptabel langsam. Daher wurde Software unter dem freien unixähnlichem Betriebssystem Linux eingesetzt. Im Besonderen handelte es sich um Xmgr, einer Software zum Einlesen, Bearbeiten und zur grafischen Darstellung von Meßdaten. Xmgr bot alle Möglichkeiten, Zahlenreihen aufzubereiten, mit statistischen Methoden zu bearbeiten und umzurechnen. Dazu gehörten auch alle Möglichkeiten Regressionsanalysen durchzuführen, Maximalwerte zu ermitteln, vorhandene Werte anhand vorgegebener Formeln umzurechnen und auszuwerten.

Die Größe der zu bearbeitenden Dateien wurde lediglich durch das Betriebssystem begrenzt und lag bei der Ermittlung der ersten Meßwerte bei 2 GB, also deutlich oberhalb der normalen Dateigröße einer Meßdatendatei mit einer durchschnittlichen Größe von 1.5-2 MB. Gleichzeitig war mit Xmgr auch ein deutlicher Zeitvorteil in der Bearbeitung und der grafischen Darstellung zu beobachten. Das Einlesen, Umrechnen und die grafische Darstellung von Meßdaten lag im Bereich von einigen Sekunden und war im wesentlichen durch die Bearbeitungs-geschwindigkeit des Benutzers limitiert. Vergleichbare Berechnungen mit Excel lagen im Bereich von mehreren Minuten, mit der schon genannten Einschränkung, daß lediglich 16.000 Zeilen eingelesen und nur 4.000 davon grafisch dargestellt werden konnten. Als Arbeitsplattform diente ein zu dieser Zeit aktueller Pentium-Prozessor mit einer Taktfrequenz von 200 MHz und mit einem Arbeitsspeicher von zuletzt 192 MB.

Der Vorteil einer Kombination von Software im Linux-Umfeld liegt vor allem im geringen Preis bei gleichzeitig extrem hoher Leistungsfähigkeit. Zudem konnte während der gesamten Dauer der Untersuchungen kein einziger Programmabsturz beobachtet werden.

Ätzmittel 1	Ätzmittel 2	Ätzmittel 3
100 ml H ₂ O	100 ml Ethanol	90 ml H ₂ O
10 ml Salzsäure	10 ml Salzsäure	10 ml Ammonium-
5 g Eisen-III-Chlorid	5 g Eisen-III-Chlorid	peroxidisulfat

Tabelle 4.10: Eingesetzte Ätzmittel

4.7 Metallografie

Die Vorbereitung der Schliffe folgte dem konventionellen Schema, daß heißt dem Schleifen auf SiC-Papier bis zu einer Körnung von 1200. Darauf erfolgte das Polieren der Schliffe mit Diamantpaste (bis 1 μm).

Bei Marinel handelt es sich um ein extrem korrosionsbeständiges Material. Das bedeutet gleichzeitig Schwierigkeiten, ein geeignetes Ätzmittel zu finden, das gute Resultate zeigt. Lediglich ein Ätzmittel, daß bereits von Grylls [155] verwendet wurde, zeigte Wirkung. Allerdings bedingten die unterschiedliche Vorgesichte der diversen Marinelvarianten unterschiedliche Ätzangriffe, die sich dann in unterschiedlichen Gefügeausprägungen zeigten. Die Tabelle 4.10 zeigt die Zusammensetzung der eingesetzten Ätzmittel. Von den aufgeführten Varianten war allerdings das Ätzmittel 2 weitestgehend wirkungslos, mit dem Ätzmittel 3 liessen sich nur bedingt Resultate erzielen. Soweit es nicht anders vermerkt ist, wurde das Ätzmittel 1 zur Schliffpräparation eingesetzt. Andere Ätzmittel für hochkorrosionsbeständige Cu-Ni-Basiswerkstoffe [153] wurden ebenfalls getestet, zeigten jedoch keinen nennenswerten Angriff. Die Zeiten für das Ätzen wurden empirisch ermittelt und jeweils dem Behandlungszustand des Materials angepaßt. Eine allgemein gültige Aussage für die Dauer des Ätzangriffs läßt sich nicht machen.

Zur Betrachtung der Schliffe wurden überwiegend lichtoptische Methoden eingesetzt. Der Einsatz des Raster-Elektronenmikroskops (REM) zeigte keinen Vorteil. Lediglich bei der Abbildung von Bruchflächen konnte die höhere Auflösung des REM's sowie die Möglichkeit der größeren Tiefenschärfe gewinnbringend ausgenutzt werden. Im Zusammenhang mit dem REM kam auch die energiedispersive Röntgenanalyse (EDX) zur Ermittlung der chemischen Zusammensetzung zum Einsatz.

Im Zusammenhang mit der Auswertung der Ergebnisse der C-Ring-Tests wurde in Übereinstimmung mit der Normung eine einfache Lupe eingesetzt, um etwaige Risse feststellen zu können. Diese einfache Sichtprüfung wurde auch auf die SSRT-Proben angewandt, um erste Risse feststellen zu können.

Die Bestimmung der Korngröße erfolgte nach dem Kreisverfahren [169]. Bei dieser Art der Korngrößenbestimmung wird ein Kreis auf einen repräsentativen

Gefügeteil im Schliffbild gelegt. Zur Auswertung werden die ganzen Körner im Inneren des Kreises gezählt (k - Anzahl der Körner im Kreis). Ebenfalls ermittelt wird die Anzahl der vom Kreis geschnittenen Körner n . In ihrem Fall wird davon ausgegangen, daß sie zu 67 % im Kreisinneren liegen. Weiterhin wird die Fläche A_k des Kreises, sowie die Vergrößerung V des Gefügebildes berücksichtigt. Man erhält so eine mittlere Korngröße A_m . Dieses Verfahren ist besonders geeignet für Gefüge ohne ausgeprägte Vorzugsrichtung in der Orientierung der Körner.

$$A_m = \frac{A_k \cdot 10^6}{(0,67 \cdot n + k) V^2} \quad [\mu m^2]$$

Kapitel 5

Ergebnisse

5.1 Härtemessungen

Härtemessungen wurden in Zusammenhang mit Versuchen zur Wärmebehandlung durchgeführt, deren Auswirkung auf das Gefüge im folgenden dargestellt wird. Ziel war die Wiederherstellung der vollen Härte von Marinel nach einem Lösungsglühen und der darauf folgenden Alterung. In keinem Fall konnte die in der Spezifikation angeführte Härte erreicht werden. In Tabelle 5.1 ist die Auswirkung unterschiedlicher Lösungsglühbehandlungen auf die Härte dargestellt. Wie in Kapitel 4.3 beschrieben, folgte dem Lösungsglühen und eine Auslagerungsbehandlung. Die Abbildung 5.1 zeigt die Ergebnisse. Wie deutlich zu erkennen ist, konnte die Ausgangswerte durch eine Wärmebehandlung nicht wieder hergestellt werden. Ein Maximum an Härte konnte durch ein Anlassen im Temperaturbereich von 570°C bis 660°C erreicht werden. Zu erkennen ist auch, daß das Härtemaximum der bei 950°C lösungsgeglühten Proben deutlich in den höheren Temperaturbereich verschoben ist. Der Einfluß der Auslagerungszeit ist ebenfalls in Abbildung 5.1 wiedergegeben. Ein Maximum wird zuerst vom Material erreicht, daß bei 850 °C für 2 Stunden lösungsgeglüht wurde. Der maximale Härtewerte von 237 HV2 wird bei einer Auslagerungstemperatur von 570 °C erreicht. Den gleichen Härtewert erreicht man auch bei dem Material, daß bei 950 °C für 2 Stunden lösungsgeglüht wurde. Die dafür notwendige Auslagerungstemperatur beträgt 660 °C. Die anderen untersuchten Reihen konnten dieses Maximum in keinem Fall erreichen.

5.2 Zugversuche

Zugversuche wurden im voraus durchgeführt, um den Einfluß der Dehnrates auf die mechanischen Eigenschaften zu ermitteln. Getestet wurde bei unterschiedlichen

Ausgangszustand	286 HV 2		
Glühtemperatur in °C	HV 2 bei einer Glühzeit von		
	1h	2h	3h
750°C	197	195	188
850°C	138	130	131
950°C	126	122	129

Tabelle 5.1: Vickershärte HV 2 in Abhängigkeit der Lösungsglüh-temperatur und der Glühzeit

Wärmebehandlung von Marinel

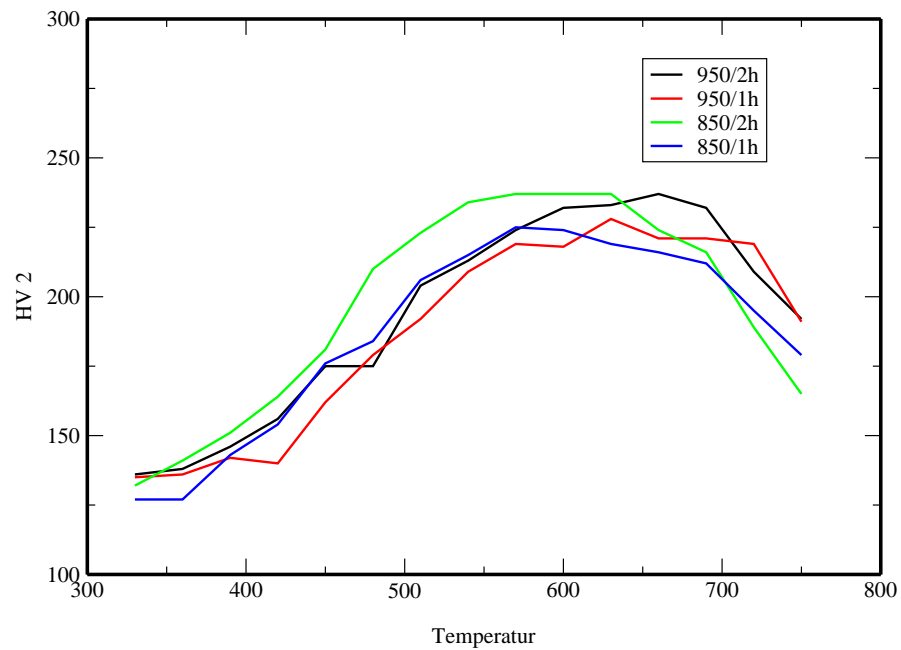


Abbildung 5.1: Härte in Abhängigkeit von der Auslagerungstemperatur und der Auslagerungszeit für Marinel Y5111, lösungsgeglüht bei 850 °C und 950 °C für jeweils 2h

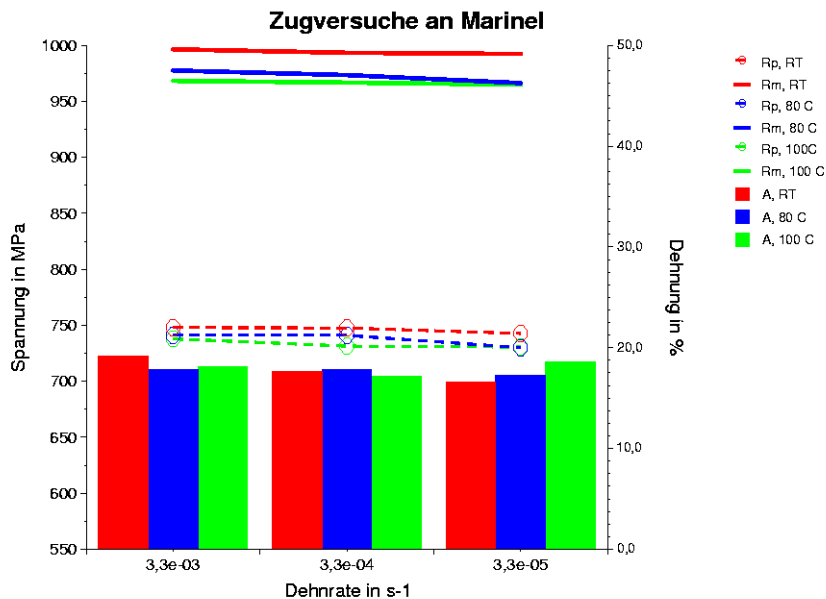


Abbildung 5.2: Zugversuche an Marinel Y5347 bei unterschiedlichen Temperaturen in Abhängigkeit von der Dehnraten

Dehnraten bei RT, 80°C und 100°C. Die Abmessungen der Proben entsprachen der DIN [54,55]. Aufgeführt in den Grafiken sind Ergebnisse, die sich signifikant von den Testwerten der entsprechenden Legierung an Luft und bei RT unterscheiden.

Für jede Dehnraten und jede Prüftemperatur wurde der Vorgabewert für die Streckgrenze von mehr als 700 MPa erreicht und deutlich überschritten. Dabei wurde auch festgestellt, daß die Streckgrenzen in ungefähr der gleichen Größenordnung liegen. Hinsichtlich der Zugfestigkeit ist ein etwas anderes Verhalten zu beobachten. Hier zeigt sich für das gleiche Material in Abhängigkeit von der Dehnraten ein Anstieg in den gemessenen Werten auf 965-1000 MPa. Die Dehnungen bis zum Bruch liegen in der Größenordnung von 16.6-19 %. Insgesamt ist von diesen Tests zu sagen, daß die Dehngeschwindigkeit keinen wesentlichen Einfluß auf die Dehnung bzw. die Streckgrenze zeigt. Diese beiden Werte sind laut Spezifikation von größerer technischer Bedeutung als die Zugfestigkeit. Die Ergebnisse dieser Tests ist der Abbildung 5.2 wiedergegeben.

Hinsichtlich der unterschiedlichen Testtemperaturen (RT, 80°C, 100°C) konnte keine Beeinflussung der Testergebnisse beobachtet werden. Marinel verhält sich

	Dehnrate $3.33 * 10^{-3} s^{-1}$		
	RT	80 °C	100 °C
$R_{p0.2}$ N mm ²	748.0	741.0	737.9
R_m in N mm ²	996.5	977.6	968.4
A_0 in %	19.2	17.8	18.1
	Dehnrate $3.33 * 10^{-4} s^{-1}$		
	RT	80 °C	100 °C
$R_{p0.2}$ N mm ²	747.5	741.0	731.4
R_m in N mm ²	993.4	973.5	966.4
A_0	17.6	17.8	17.2
	Dehnrate $3.33 * 10^{-5} s^{-1}$		
	RT	80 °C	100 °C
$R_{p0.2}$ in N mm ²	742.7	730.0	730.6
R_m in N mm ²	992.4	966.4	965.0
A_0 in %	16.6	17.3	18.6

Tabelle 5.2: Zugversuche an Marinel (Y5347) bei unterschiedlichen Dehnraten und Prüftemperaturen

bei leicht erhöhten Temperaturen bis zu 100 °C im wesentlichen wie bei Raumtemperatur.

An Proben für die SSRT-Untersuchungen wurden zum Vergleich auch Zugversuche bei Raumtemperatur und Luft durchgeführt. Die Abbildung 5.3 zeigt Ergebnisse für unterschiedliche Chargen von Marinel. Deutlich wird hier vor allem die große Streuung der unterschiedlichen Chargen. Nominell sollten sowohl Y5111, Y5309 als auch N2292 den geforderten Werten entsprechen. Allerdings erreicht nur Y5111 die geforderte Streckgrenze von 700 MPa und überschreitet diese auch deutlich. Y5309 und N2292 erreichen nicht ganz 700 MPa. Die Ursache für dieses schlechtere Abschneiden liegt wahrscheinlich auch in der sehr kleinen Dehnrate, die dem Werkstoff ausreichend Zeit zum Fließen läßt. Bei N2296 handelt es sich um einen Marinel-Basiswerkstoff, allerdings ohne die Legierungselemente Nb und Cr. N2300 ist eine neuentwickelte Legierung, basierend auf den Arbeiten von Grylls [155].

Neben Untersuchungen von Proben, die parallel zur Walzrichtung aus den vorliegenden Werkstoffen herausgearbeitet wurden, diente die Charge Y5309 auch zum Test von Proben quer zur Walzrichtung. Getestet wurde in der Einrichtung zur Untersuchung der SpRK bei einer Dehnrate von $1.25 * 10^{-6} s^{-1}$. Im Fall der Proben quer zur Walzrichtung ergab sich zum einen eine breitere Streuung der

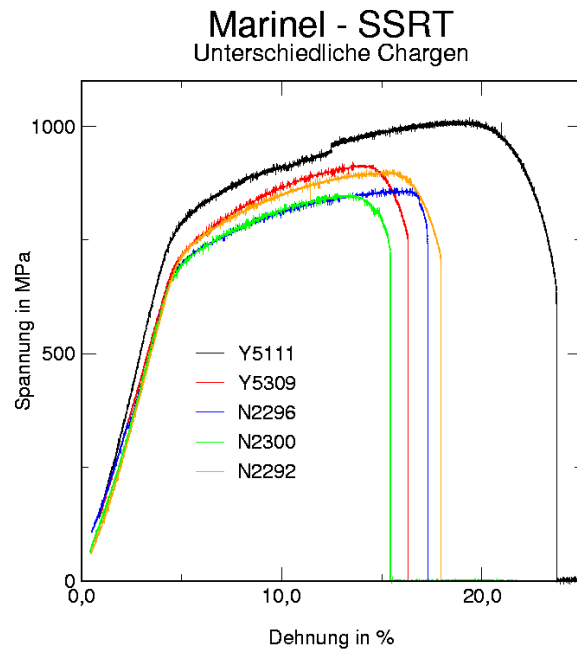


Abbildung 5.3: Unterschiedliche Chargen von Marinel, getestet bei einer Dehnrage von $1.25 \cdot 10^{-6} \text{ s}^{-1}$ bei Raumtemperatur und an Luft

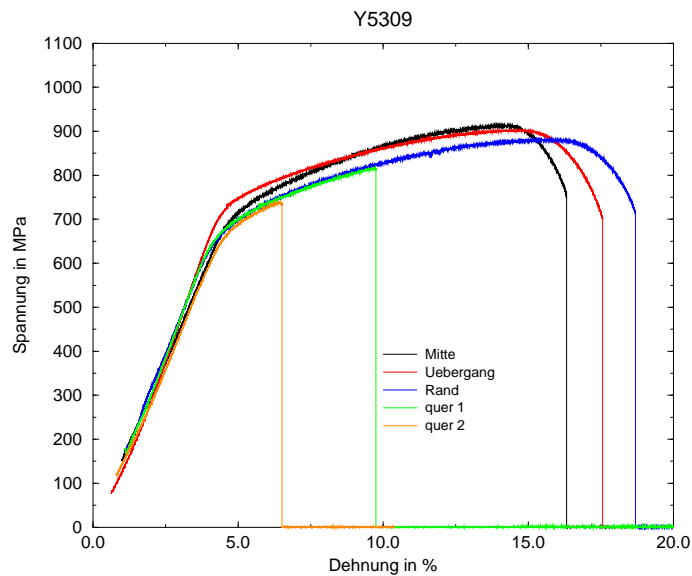


Abbildung 5.4: Y5309, getestet längs und quer zur Walzrichtung bei einer Dehnrage von $1.25 \cdot 10^{-6} \text{ s}^{-1}$ bei Raumtemperatur und an Luft

Testmedium	Prüf-temperatur	Beobachtungen
NaCl, 3 %	RT, 80 °C	keine Risse
NaCl, 10 %	RT, 80 °C	keine Risse
NaCl, 15 %	RT	keine Risse
	80 °C	keine erkennbaren Risse, Risse erst nach einer Verformung sichtbar
NaCl, 20 %	RT	keine Risse
	80 °C	keine erkennbaren Risse, Risse erst nach einer Verformung sichtbar
MgCl ₂ , 10 %	RT, 80 °C	keine Risse
NH ₄ Cl, 10 %	RT, 80 °C	keine Risse, rotbraune Verfärbung
MgClO ₄ , gesättigt	RT, 80 °C	keine Risse, schwarze Verfärbung
S ²⁻ , 1 molar	RT, 80 °C	keine Risse

Tabelle 5.3: Ergebnisse der C-Ring-Tests nach 60-tägiger Prüfzeit

Werte, zum anderen waren auch bei weitem nicht die Werte erreichbar, die parallel zur Walzrichtung bei Y5111 gemessen wurden. Dies ist besonders drastisch im Fall der Bruchdehnung, aber auch noch deutlich hinsichtlich der Zugfestigkeit. Für die Streckgrenze weisen die Proben quer zur Walzrichtung ebenfalls schlechtere Werte als die Proben parallel zur Walzrichtung auf. Die Abbildung 5.4 zeigt diese Ergebnisse.

5.3 C-Ring-Tests

Die C-Ring-Tests verliefen ohne Befunde. In keinem der getesteten Medien bei Raumtemperatur und bei 80 °C traten nach einer Prüfzeit von 30 bzw. nach 60 Tagen Risse auf, die mit dem bloßen Auge zu erkennen waren. Damit ist die Vorgabe der Norm erfüllt. Lediglich ein flächenhafter Angriff auf der Probenoberfläche konnte zunächst beobachtet werden, ohne jedoch Auswirkungen zu haben. Offensichtliche Risse konnten auch nach einer Prüfzeit von 60 Tagen nicht beobachtet werden. Bei der anschließenden Verformung konnten jedoch Risse an einigen Proben festgestellt werden. Dies war jedoch ausschließlich der Fall bei hohen Gehalten an NaCl (15 % und 20 %) bei erhöhter Testtemperatur der Fall nach einer Testdauer von 60 Tagen. Es ist daher eine gewisse Versprödung im Fall hoher NaCl-Konzentrationen bei erhöhter Temperatur denkbar. Im Sinn der Normung kann dies jedoch nicht als ein Hinweis auf SpRK gewertet werden. Die

Tabelle 5.3 zeigt noch einmal die Prüfbedingungen und die daraus resultierenden Beobachtungen nach einer Prüfzeit von 60 Tagen.

5.4 SSRT-Untersuchungen

Im folgenden sind die Ergebnisse der SSRT-Versuche in unterschiedlichen wäßrigen Medien sowie an Luft bei RT und bei 80 °C aufgeführt. Als Referenz für alle Werkstoffe und Prüfumgebungen dient im jeden Fall Y5111, getestet an Luft bei RT. Weitere Tests an Luft bei RT wurde bereits beschrieben (Kapitel 5.2, Abbildungen 5.3 und 5.4). Aufgeführt in den Grafiken sind Ergebnisse, die sich signifikant von den Testwerten der entsprechenden Legierung an Luft und bei RT unterscheiden. Der Einfluß einer angelegten Spannung wurde in Vorversuchen ebenfalls untersucht, zeigte aber unter den gewählten Versuchsbedingungen keine Beeinflussung der Resultate und wird daher nicht weiter berücksichtigt.

Wie noch in Kapitel 5.5 ausgeführt werden wird, konnten bei den in den SSRT-Versuchen getesteten Proben keine Anzeichen für SpRK (frühzeitiges Versagen ohne plastische Verformung) beobachtet werden. In den überwiegenden Fällen konnte die Probe deutlich über die Streckgrenze hinaus belastet werden, zusammen mit einer deutlichen Gleichmaßdehnung und in der Regel einer Einschnürung. Die gemessenen Kurven zeigen daher im allgemeinen den typischen Verlauf einer Spannungsdehnungskurve aus einem Zugversuch. Offensichtlich ist jedoch eine geringere Streckgrenze und Zugfestigkeit sowie eine deutlich verringerte Dehnung. Dies gilt für alle Versuche mit den unterschiedlichen wäßrigen Testmedien als auch für die meisten an Luft in der SSRT-Testapparatur gemessenen Werte, im besonderen im Vergleich mit der Charge Y5111, dessen Werte von keinem der sonst untersuchten Materialien erreicht wurden. Deutlich zu beobachten ist auch das in der Regel schlechtere Abschneiden aller Werkstoffe in den Prüfmedien bei einer Temperatur von 80 °C.

Die Ergebnisse für Y5111 in unterschiedlichen Medien zeigen die Abbildungen 5.5 und 5.6. Deutlich zu erkennen sind verringerte Zugfestigkeiten, Streckgrenzen und Bruchdehnungen verglichen mit dem an Luft bei RT getesteten Material. Im Fall von MgCl_2 ist auch der Einfluß der Temperatur dokumentiert. Im Vergleich der Testmedien untereinander zeigt MgCl_2 ähnliche Auswirkungen wie NaCl (3 %) oder NH_4Cl . Besonders deutlich ist jedoch der Einfluß, den MgClO_4 auf Dehnung und Festigkeit von Y5111 hat. Hier ist der deutlichste Effekt zu verzeichnen. Allerdings ist auch zu bemerken, daß selbst in Fall von MgClO_4 noch Gleichmaßdehnung und eine Einschnürung zu beobachten sind. NaCl einer Konzentration von 20 % bei einer Prüftemperatur von 80 °C zeigt ein nahezu ideales elastisch-plastisches Verhalten, allerdings bei einer vergleichsweise geringen Dehnung bis zum Bruch.

Den Einfluß einer Wärmebehandlung zeigen die Abbildungen 5.7, 5.8, 5.9. Die Wärmebehandlung ist in Kapitel 4.3 beschrieben worden. In allen Fällen konnten vergleichbare Zugfestigkeiten und auch Streckgrenzen erreicht werden. Allerdings ist zu bemerken, daß in keinem Fall mehr die Bruchdehnung von Y5111, getestet an Luft bei RT, mehr erreicht werden konnte. Auch bei diesen Untersuchungen konnte der Effekt beobachtet werden, daß bei erhöhter Temperatur ein größerer Einfluß durch das Prüfmedium ausgeübt wurde. Der Einfluß der Wärmebehandlung zeigte sich allerdings auch dahingehend, daß mit steigender Wärmebehandlungsdauer eine anscheinend höhere Homogenität des Werkstoffes einhergeht. Auch konnte im Gegensatz zu den vorherigen Untersuchungen kein wesentlicher Einfluß der 20 %igen NaCl-Lösung selbst bei erhöhter Prüftemperatur beobachtet werden.

Die Abbildung 5.10 zeigt Ergebnisse der SSRT-Untersuchungen an der Legierung N2292, deren Zusammensetzung im wesentlichen der von Standard-Marinel entspricht. Es ergaben sich keine neuen Erkenntnisse bei dieser Legierung im Vergleich mit Marinel Y5111. Auch hier sind allgemein schlechtere Kennwerte ermittelt worden, sowohl an Luft als auch in den verschiedenen Testmedien. Auch hier zeigte sich, daß eine erhöhte Prüftemperatur zu einer Verschlechterung der Duktilität führt. Vergleichbare Ergebnisse zeigten auch die Untersuchung der Legierung N2296. Dabei handelt es sich um eine Marinelbasis, allerdings ohne die Legierungszusätze Cr und Nb. Auch hier haben die verschiedenen Testmedien schlechtere Kennwerte zur Folge. Besonders hervorzuheben ist allerdings der Einfluß von S^{2-} -Ionen. Hier kommt es zum Bruch der Probe bei RT, bevor eine deutliche Einschnürung zu beobachten ist. Dieses Verhalten unterscheidet sich deutlich von dem bislang beobachteten Verhalten, bei dem es erst nach einer Einschnürung zum Bruch kam. Verglichen mit den anderen Versuchen an diesen Legierungen ist daher eine etwas schlechtere Bruchdehnung zu beobachten.

Bei der Legierung N2300 handelt es sich um eine Marinel-Modifikation basierend auf den Untersuchungen von Grylls [155]. Die Ergebnisse der Untersuchung sind in den Abbildungen 5.12 und 5.13 dargestellt. Das übliche Verhalten ist im wesentlichen auch hier zu beobachten: geringere Streckgrenze, Zugfestigkeit und Dehnung im Vergleich mit Y5111, erhöhte Prüftemperaturen haben verringerte Kennwerte zur Folge. Augenscheinlich ist allerdings erneut das Verhalten bei der Prüfung in 1m S^{2-} -Lösung bei RT. Auch in diesem Medium kommt es zum Bruch bevor eine merkliche Einschnürung erfolgt. Bei erhöhter Prüftemperatur konnte dieses Verhalten jedoch nicht beobachtet werden.

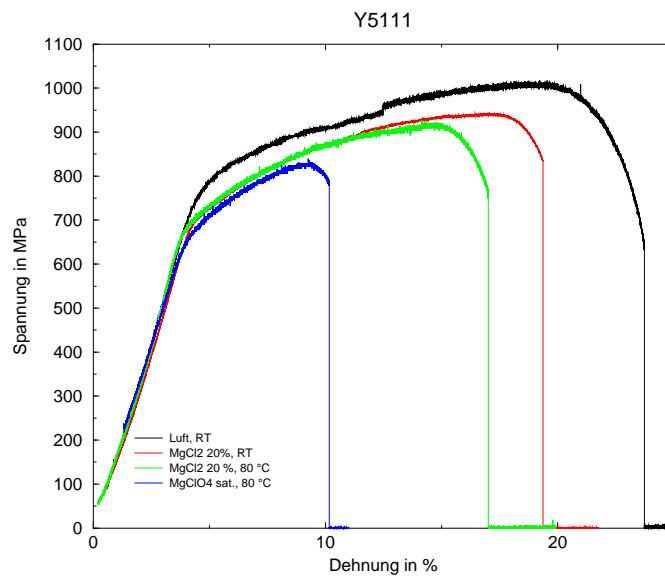


Abbildung 5.5: Y5111 in MgCl₂ und MgClO₄ bei einer Dehnrage von $1.25 \cdot 10^{-6} \text{ s}^{-1}$

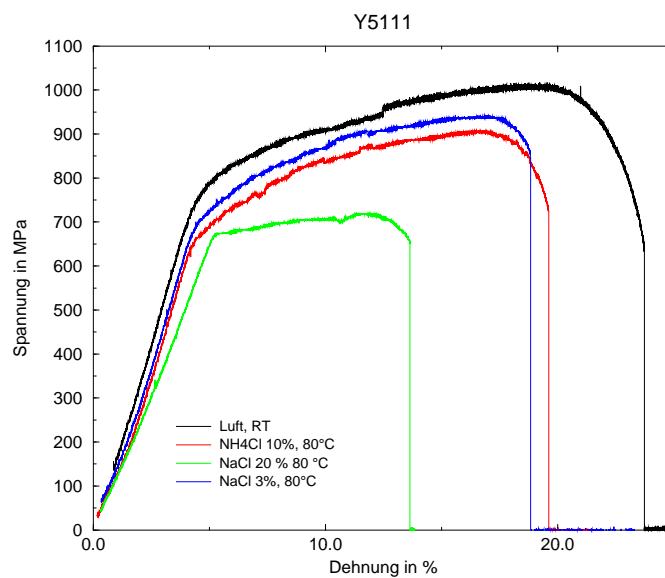


Abbildung 5.6: Y5111 in NH₄Cl und NaCl bei einer Dehnrage von $1.25 \cdot 10^{-6} \text{ s}^{-1}$ und $T = 80 \text{ °C}$

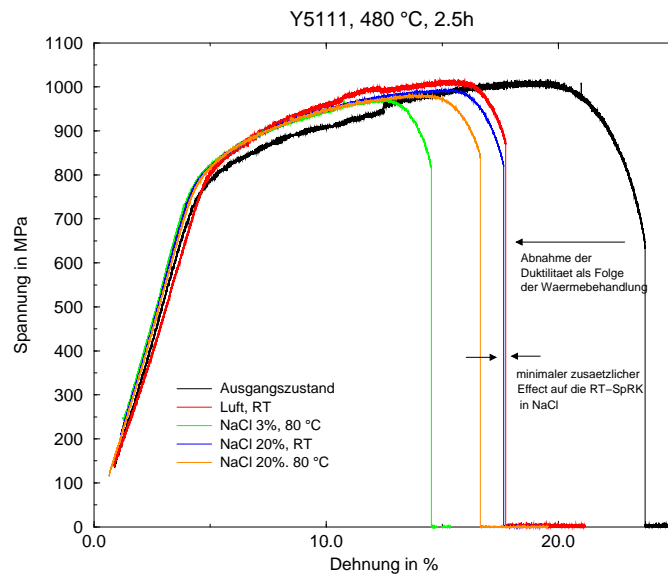


Abbildung 5.7: Y5111 im Lieferzustand und wärmebehandelt bei 480 °C 2.5h, getestet bei einer Dehnrage von $1.25 \cdot 10^{-6} \text{ s}^{-1}$

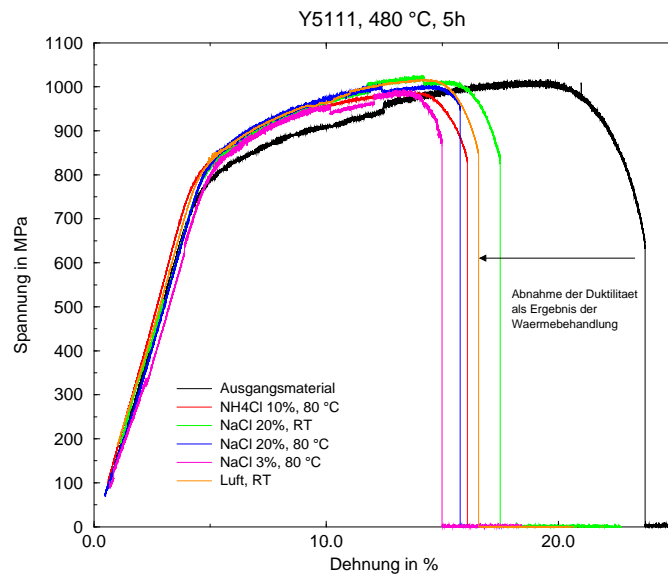


Abbildung 5.8: Y5111 im Lieferzustand und wärmebehandelt bei 480 °C 5h, getestet bei einer Dehnrage von $1.25 \cdot 10^{-6} \text{ s}^{-1}$

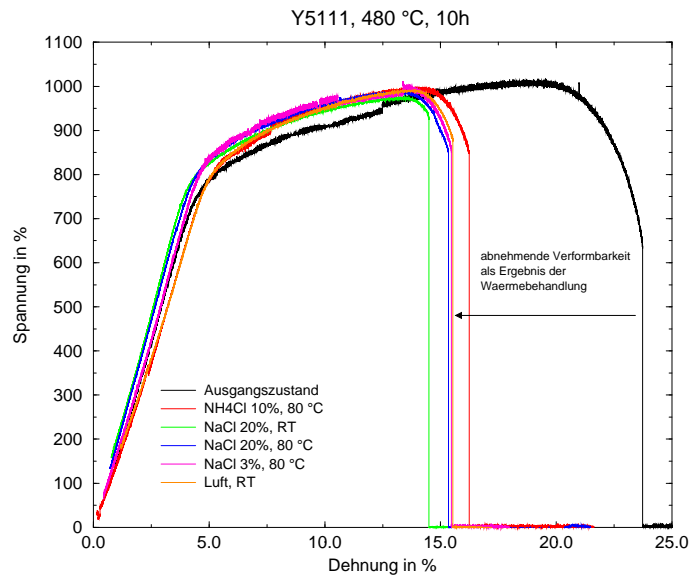


Abbildung 5.9: Y5111 im Lieferzustand und wärmebehandelt bei 480 °C 10h, getestet bei einer Dehnrage von $1.25 \cdot 10^{-6} \text{ s}^{-1}$

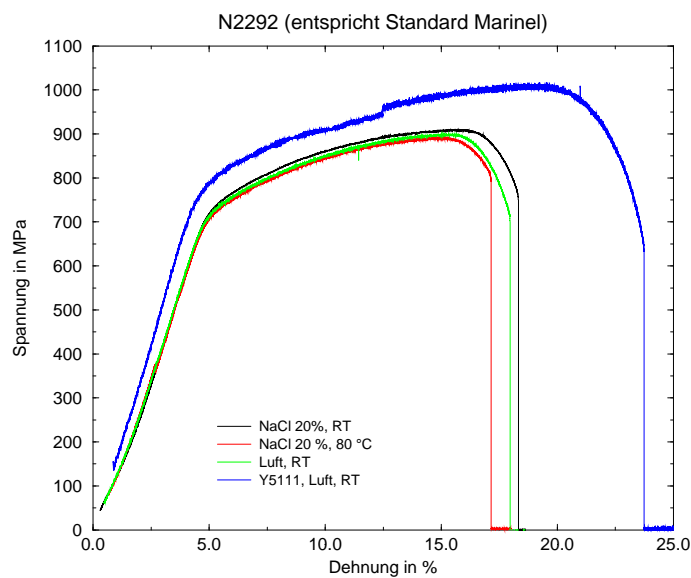


Abbildung 5.10: N2292 (entspricht dem Standard-Marinel), getestet bei einer Dehnrage von $1.25 \cdot 10^{-6} \text{ s}^{-1}$

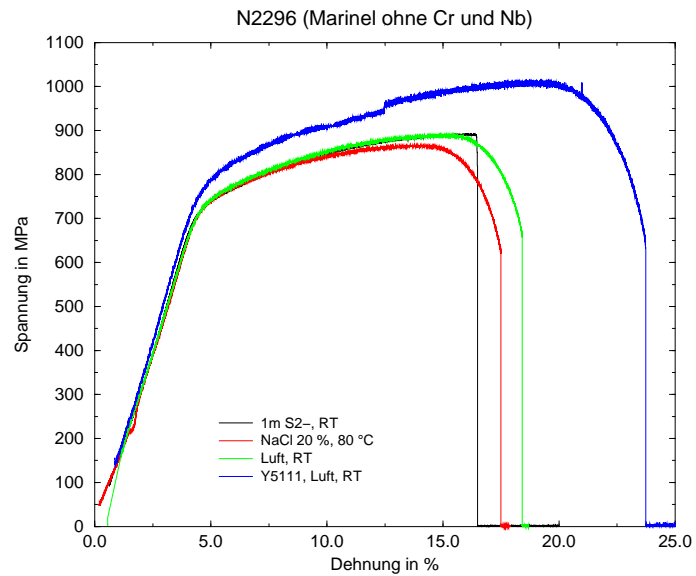


Abbildung 5.11: N2296 (entspricht Marinel ohne Cr und Nb), getestet bei einer Dehnrage von $1.25 \cdot 10^{-6} \text{ s}^{-1}$

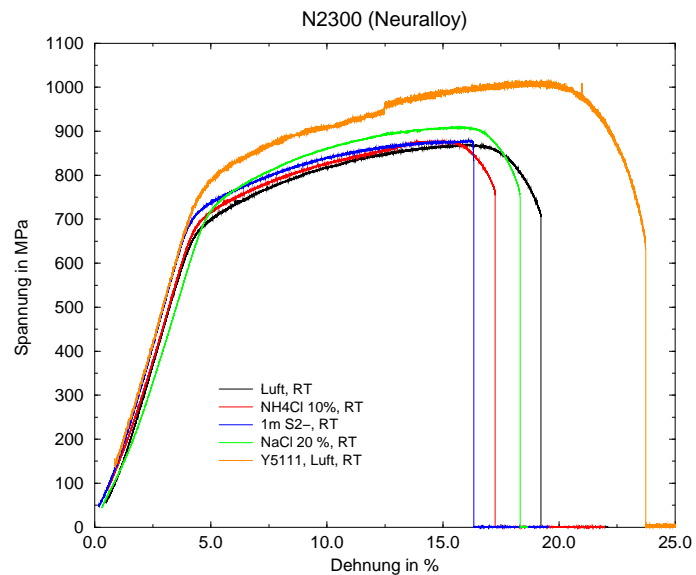


Abbildung 5.12: N2300 (Neuralloy), getestet bei einer Dehnrage von $1.25 \cdot 10^{-6} \text{ s}^{-1}$ bei Raumtemperatur

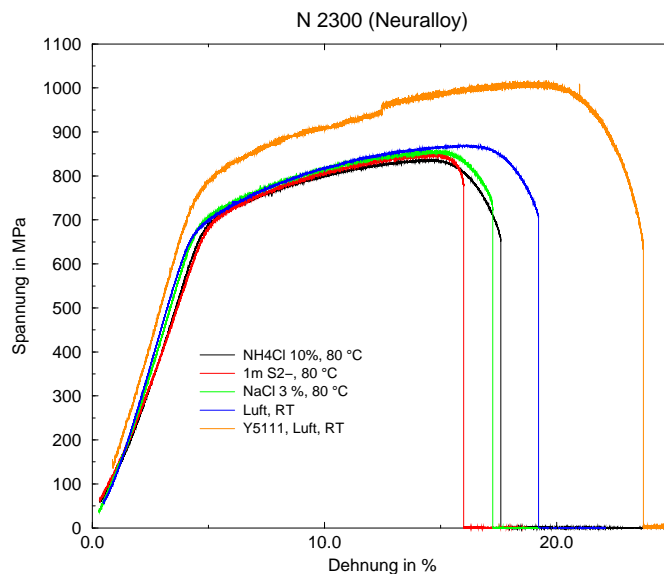


Abbildung 5.13: N2300 (Neuralloy), getestet bei einer Dehnrage von $1.25 \cdot 10^{-6} \text{ s}^{-1}$ bei erhöhter Temperatur

5.5 Metallografie

Die Untersuchungen der SpRK wurden von metallografischen Untersuchungen begleitet. Untersucht wurden das Ausgangsgefüge und die Veränderungen des Gefüges und der Eigenschaften, die durch eine Wärmebehandlung hervorgerufen werden. Als Werkstoffe zur Darstellung des Gussgefüges wurden Proben aus dem Material genommen, das in Clausthal hergestellt wurde. Hinsichtlich der Fertigung und der Ausprägung des Gefüges kann angenommen werden, daß die Gefüge der bei Meighs gegossenen Werkstoffe mit den in Clausthal hergestellten Werkstoffe übereinstimmen. Abbildung 5.14 zeigt ein typisches Gussgefüge. Deutlich zu erkennen ist die dendritische Erstarrung. Abbildung 5.15 zeigt den gleichen Werkstoff im Zustand nach der regulären Umformung entsprechend der Vorgaben von Meighs [2–4]. Als Ätzmittel wurde das Ätzmittel 3 eingesetzt. Einzelne Kristallite sind bereits zu erkennen. Allerdings zeigt sich als Schatten eine ebenfalls dendritische Struktur. Das Ätzmittel 1 ist ungeeignet für die Entwicklung des Gefüges kann jedoch als Indikator für Seigerungseffekte eingesetzt werden. Diese Schattendendriten konnten im REM nicht beobachtet werden, sie konnten auch über EDX nicht nachgewiesen werden. Allerdings zeigten sie sich als Schatten in nahezu allen anderen Schliffen von Marinel, sobald das Ätzmittel 3 eingesetzt wurde. Der in Abbildung 5.15 zu erkennende Angriff des Gefüges durch das Ätzmittel 3 ist typisch für dieses Ätzmittel.

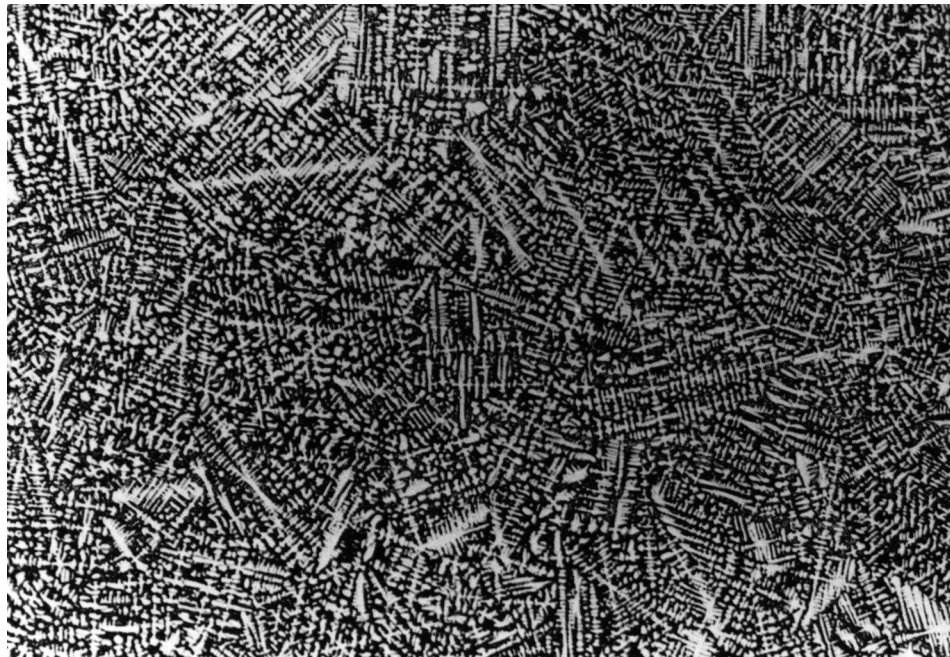


Abbildung 5.14: Marinel, Gussgefüge, 20fache Vergrößerung, Ätzmittel 1

In sämtlichen Schlifffbildern konnten neben den eigentlichen Korngrenzen Zwillinge sowie Ausscheidungen beobachtet werden. Allerdings führte der Angriff des verwendeten Ätzmittels zu einem besonders starken Angriff der Korngrenzen. Zwillinge und Ausscheidungen blieben in der Regel erkennbar. Bei den deutlich sichtbaren Ausscheidungen handelt es sich um intermetallische Nb-Ni-Si-Phasen, die schon von Grylls [155] identifiziert und als ϵ -Phase bezeichnet wurden. Die Zusammensetzung wurde auch durch EDX-Analysen bestätigt. Von den Nb-Ni-Si konnte die orthorhombische Phase vom Typ A belegt werden, ebenso wie die ebenfalls orthorhombische Phase $\text{Ni}_3\text{Nb}_2\text{Si}$ (Typ B) und auch die Phase $\text{Ni}_{16}\text{Nb}_6\text{Si}_7$. Als weitere Phasen kommen laut Grylls noch Ni_3Nb und reine Nb-Ausscheidungen in Frage. Derartige Ausscheidungen konnten jedoch nicht nachgewiesen werden. Die ebenfalls von Grylls nachgewiesenen kohärenten Ni_3Al -Phasen konnten mit keiner Methode nachgewiesen werden.

Den Einfluß der Lösungsglühung zeigen die Abbildungen 5.16, 5.17, 5.18, 5.19, 5.20, 5.21. Wie in Kapitel 4.3 dargestellt, wurden Marinelproben bei 750 °C, 850 °C bzw. bei 950 °C lösungsgeglüht. Bei den jeweiligen Temperaturen verblieben die Proben für je 1, 2 und 3 Stunden im Ofen.

Eine deutliche Härteverminderung zeigte sich erst im Fall der Lösungsglühung bei 850 °C und 950 °C. Ein ausgeprägter Unterschied zwischen diesen beiden

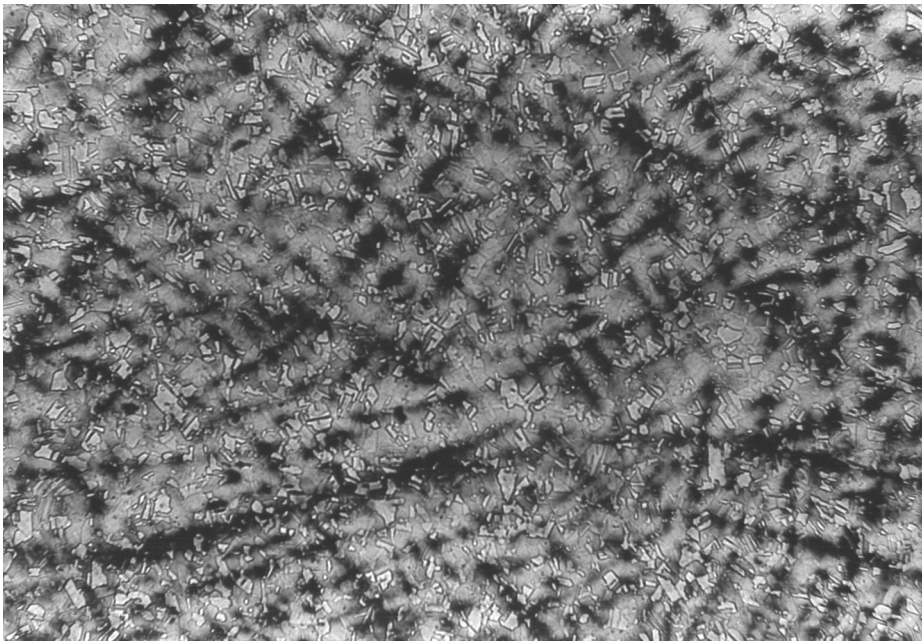


Abbildung 5.15: Marinel, Gussgefüge, 100fache Vergrößerung, Ätzmittel 3

Temperaturen konnte jedoch nicht festgestellt werden. Auch die unterschiedlichen Zeiten für das Lösungsglühen bei 850 °C und 950 °C hatten keinen starken Einfluß. Zum Beleg wurde die Korngröße ermittelt. Tabelle 5.4 zeigt den Zusammenhang zwischen den Korngrößen der einzelnen Behandlungszustände, die Entwicklung der Härte ist in Tabelle 5.5 dargestellt.

Unter Berücksichtigung der geringen Unterschiede zwischen den Temperaturen 850 °C und 950 °C hinsichtlich des Gefüges wurden weitere Auslagerungsversuche bei 850 °C über 24 und 48 Stunden durchgeführt. Erst bei einer Versuchsdauer von 48 Stunden konnte eine weitere deutliche Vergrößerung des Gefüges auf eine Korngröße von $711 \mu\text{m}^2$ festgestellt werden. Der Wert für 24 Stunden lag mit einer Korngröße von $628 \mu\text{m}^2$ im Bereich der Werte für die Behandlungszeiten von 3 Stunden.

Der relativ geringe Einfluß der Lösungsglühung auf die Entwicklung des Gefüges, sowie die geringe Beeinflussung der Härte war Basis für die Entscheidung, die weitere Wärmebehandlung (Auslagern) im Zustand von 850 °C, 2h durchzuführen. Bei dieser Temperatur und Glühzeit kann man davon ausgehen, daß mit Sicherheit ein Ausheilen von Fehlstellen und Versetzungen sowie die Lösung von Ausscheidungen stattgefunden hat. Auch aus wirtschaftlichen Gründen erscheint diese Kombination von Temperatur und Zeit geeignet, da höhere Temperaturen

Ausgangszustand	212 μm^2		
Dauer in h	Korngröße in μm^2		
	750 °C	850 °C	950 °C
1	315	596	586
2	335	565	629
3	350	636	642

Tabelle 5.4: mittlere Korngröße im Ausgangszustand und in Abhängigkeit von den gewählten Parametern der Lösungsglühung

Ausgangszustand	286 HV 2		
Dauer in h	Härte HV2		
	750 °C	850 °C	950 °C
1	197	138	126
2	195	130	122
3	126	131	129

Tabelle 5.5: Härte HV 2 im Ausgangszustand und in Abhängigkeit von den gewählten Parametern der Lösungsglühung

ein ähnliches Ergebnis zeigen und auch längere Glühzeiten die Korngröße nicht mehr nennenswert beeinflussen.

Wie schon beschrieben, wurden Wärmebehandlungen durchgeführt, um den Einfluß der Glühzeit auf die Entwicklung des Gefüges zu kennzeichnen. In Tabelle 4.3 in Kapitel 4.3 sind die entsprechenden Parameter aufgelistet. Die folgende Serie von Abbildungen zeigt die Gefügeentwicklung für Proben, die bei 850 °C für zwei Stunden lösungsgeglüht und anschließend bei 500 °C ausgelagert wurden. Auf allen Abbildungen deutlich zu erkennen sind Zwillinge, Ausscheidungen innerhalb der Körner, Ausscheidungen auf den Korngrenzen und stark angeätzte Korngrenzen. Neben Ausscheidungen innerhalb der Körner, die als die schon beschriebenen Nb-Ni-Si-Ausscheidungen identifiziert werden konnten, existieren dem Augenschein nach noch weitere Ausscheidungen auf den Korngrenzen. Sie konnten durch die eingesetzten Untersuchungsmethoden jedoch nicht nachgewiesen werden. Auch eine Sauerstoff/Stickstoffanalyse erbrachte keine Ergebnisse.

Die Untersuchung der Bruchflächen nach der Durchführung der SpRK-Versuche zeigte in jedem Fall einen duktilen Bruch. In aller Regel handelte es sich dabei um klassische Cup-and-Cone-Brüche. d. h. um einen Mischbruch mit duktilem Bruch am Rand und einem spröden Restbruch. Das Erscheinungsbild variierte in einigen Fällen, zeigte jedoch im wesentlichen die gleiche Mischung aus duktilem

und sprödem Anteil. Weiterhin konnte kein Anzeichen für transkristallinen Bruch gefunden werden. Bild 5.29 zeigt eine derartige Bruchfläche für Marinel Y5111, getestet bei RT unter Luft. Die dabei erkennbare Struktur der Bruchfläche ist typisch auch für die Bruchflächen in den SSRT-Tests. Als Beleg können dafür die Bruchflächen von Marinel getestet in NaCl (80°C, 20 %, Bilder 5.30 und 5.31), und NH₄Cl (Bild 5.32) dienen. In Bild 5.30 ist zudem im Zentrum der Bruchfläche noch ein Kochsalzkristall zu sehen, der hier nach Beendigung des Versuches auskristallisiert ist.

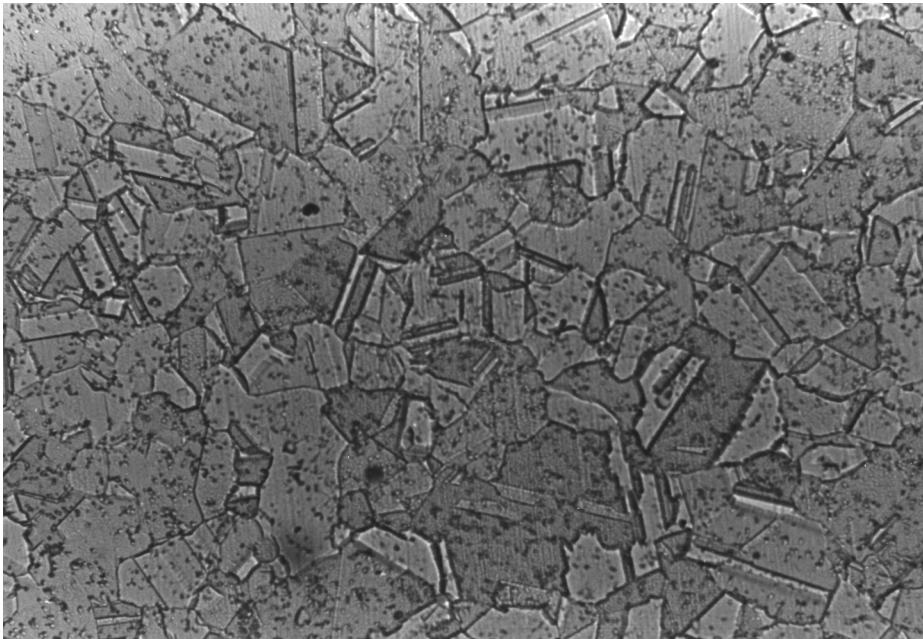


Abbildung 5.16: Marinel, lösungsgeglüht bei 850°C, 1h, 500fache Vergrößerung

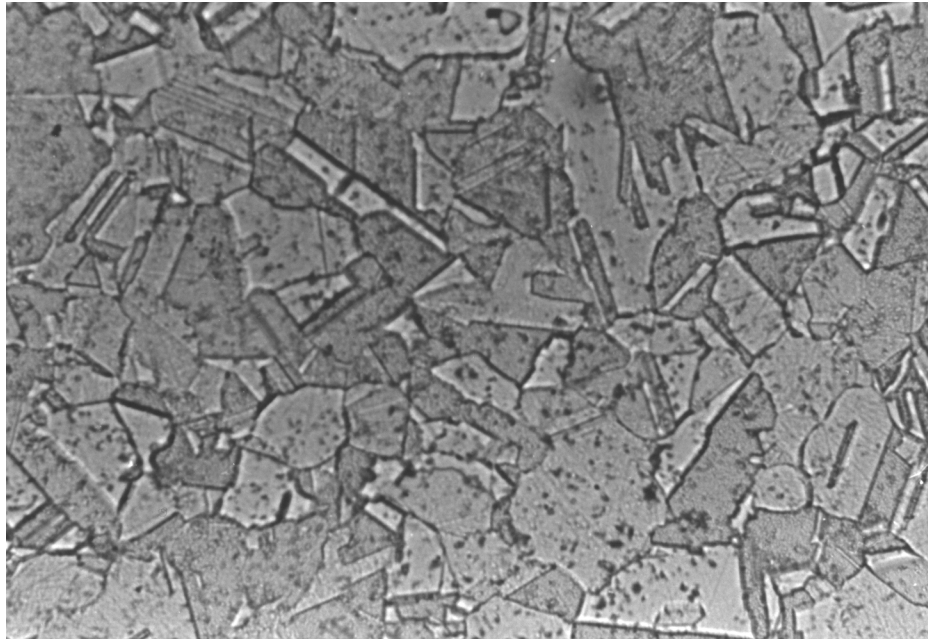


Abbildung 5.17: Marinel, lösungsgeglüht bei 850°C, 2h, 500fache Vergrößerung

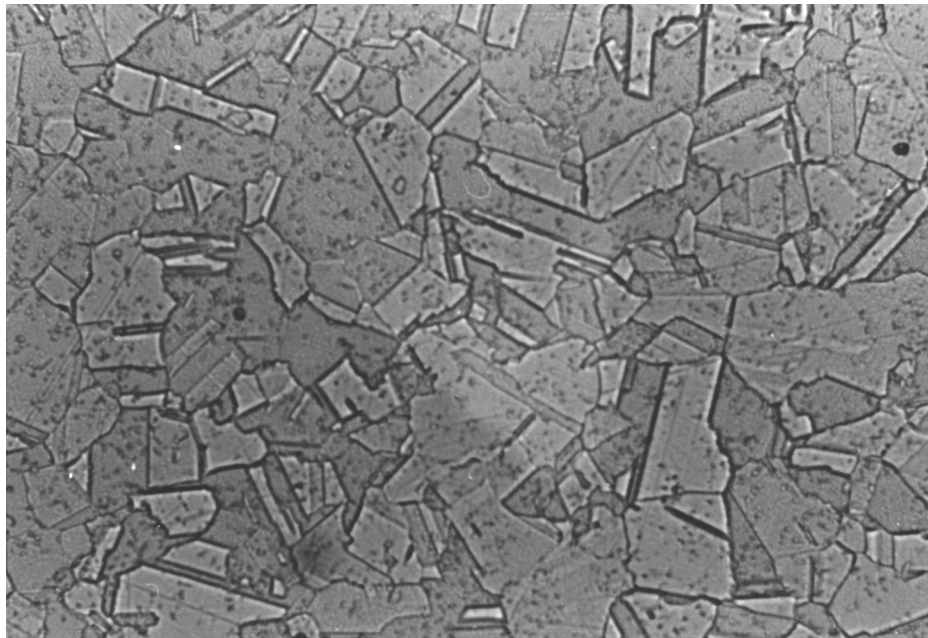


Abbildung 5.18: Marinel, lösungsgeglüht bei 850°C, 3h, 500fache Vergrößerung

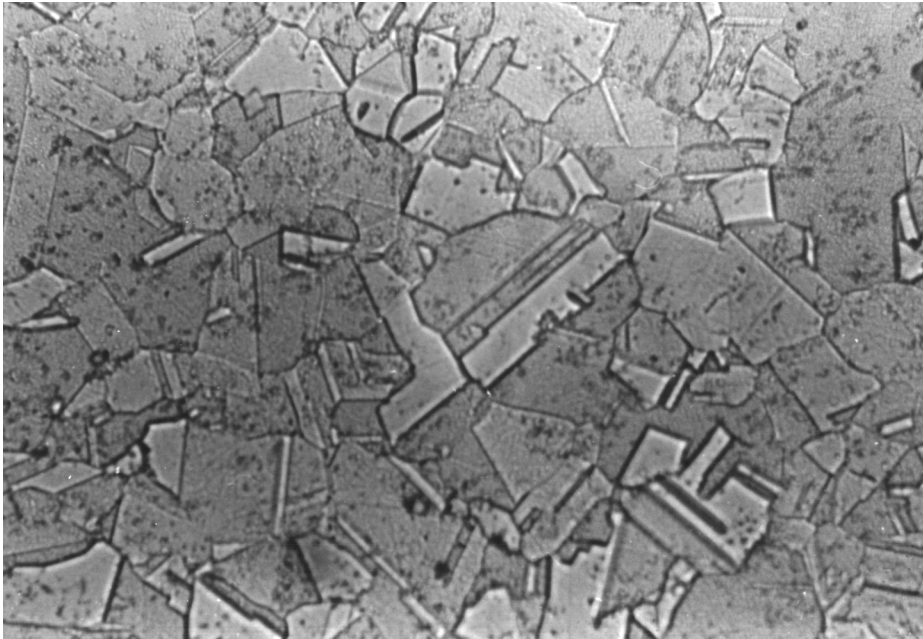


Abbildung 5.19: Marinel, lösungsgeglüht bei 950°C, 1h, 500fache Vergrößerung

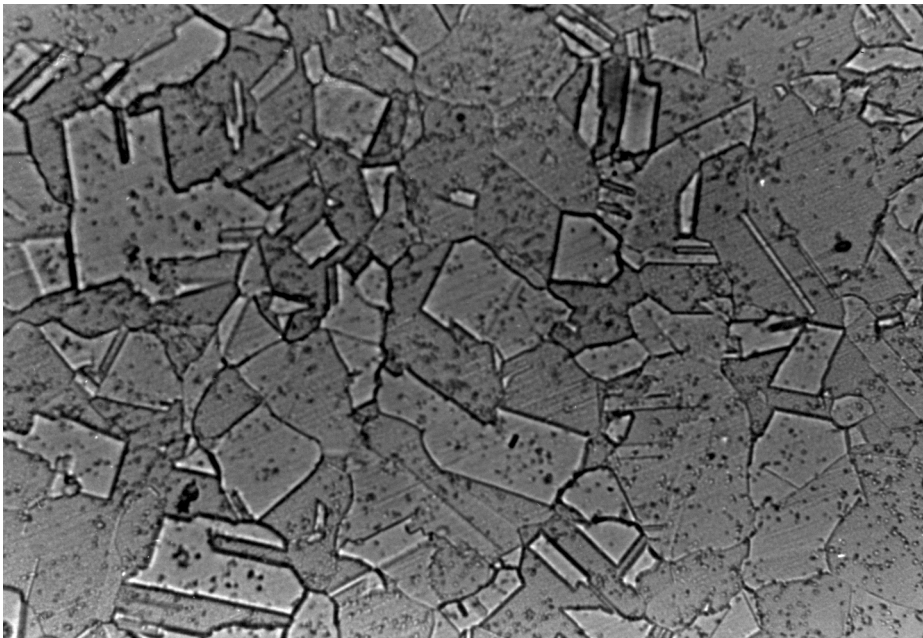


Abbildung 5.20: Marinel, lösungsgeglüht bei 950°C, 2h, 500fache Vergrößerung

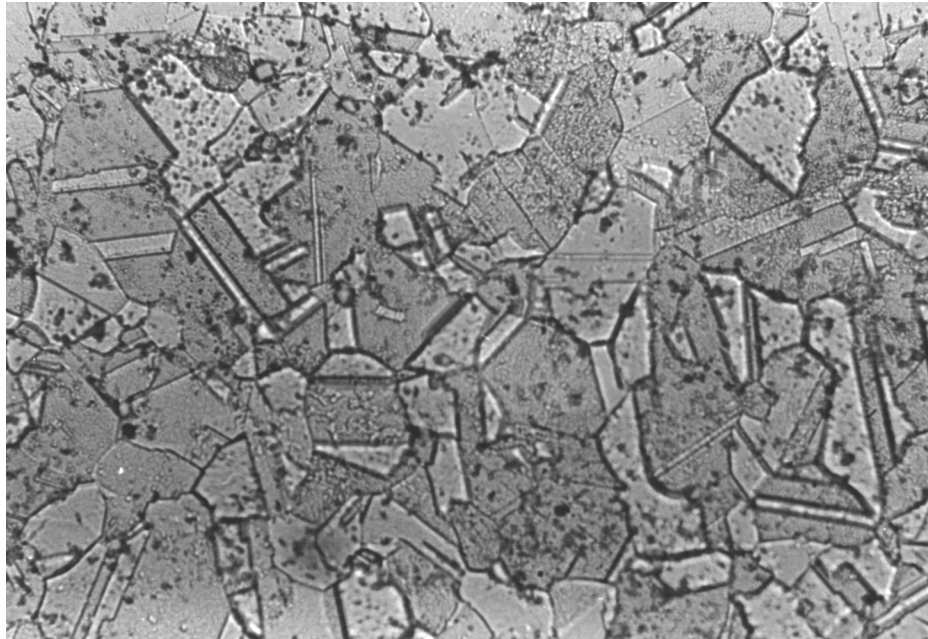


Abbildung 5.21: Marinel, lösungsgeglüht bei 950°C, 3h, 500fache Vergrößerung

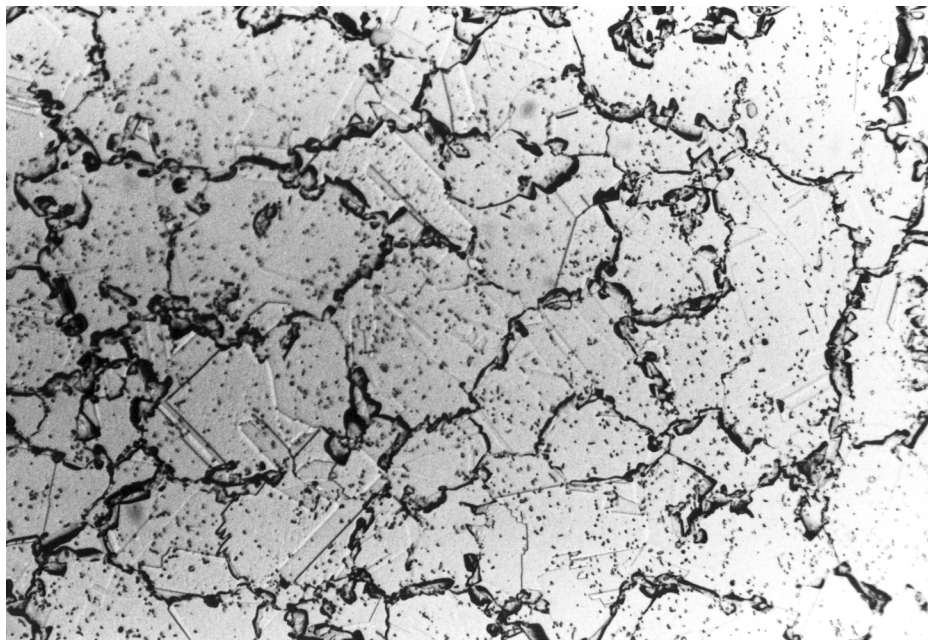


Abbildung 5.22: Marinel, lösungsgeglüht bei 850°C, 2h, ausgelagert bei 500 °C, 1h, 500fache Vergrößerung

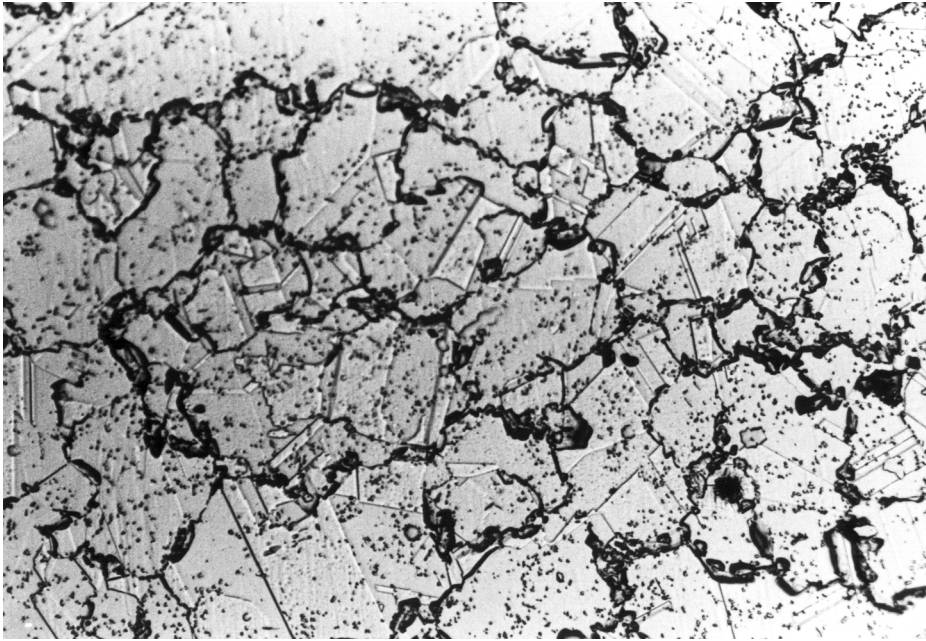


Abbildung 5.23: Marinel, lösungsgeglüht bei 850°C, 2h, ausgelagert bei 500 °C, 3h, 500fache Vergrößerung

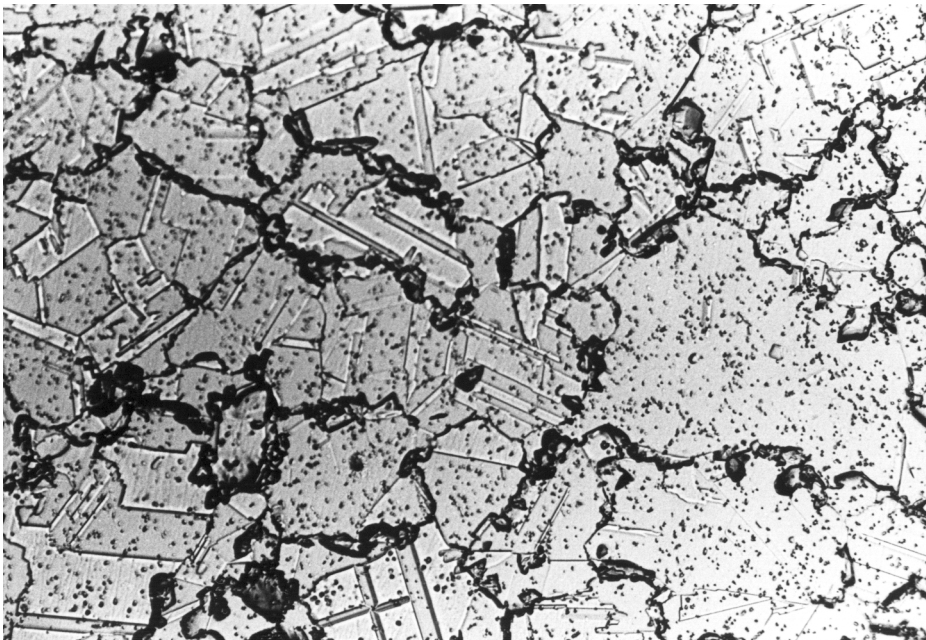


Abbildung 5.24: Marinel, lösungsgeglüht bei 850°C, 2h, ausgelagert bei 500 °C, 5h, 500fache Vergrößerung

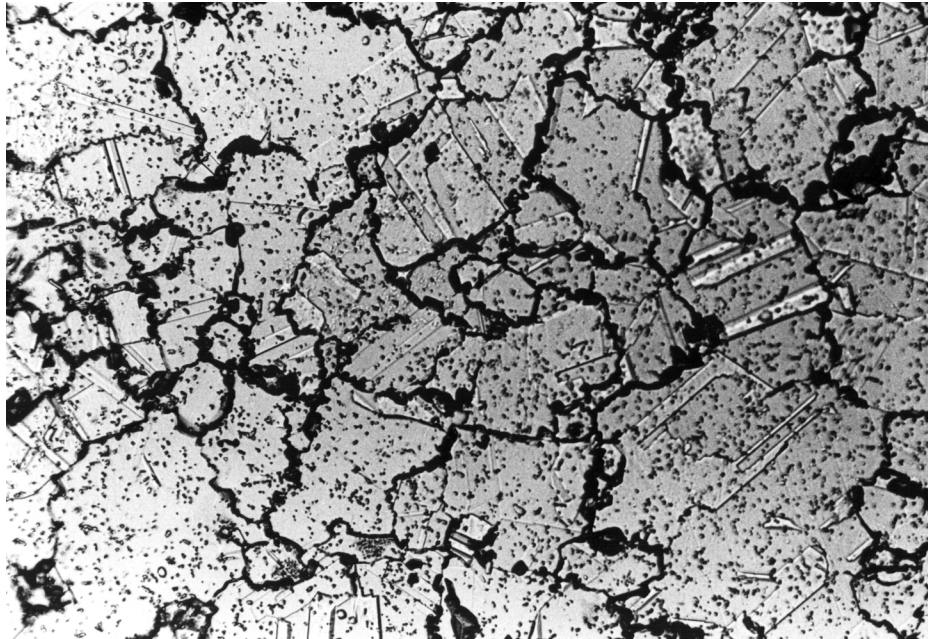


Abbildung 5.25: Marinel, lösungsgeglüht bei 850°C, 2h, ausgelagert bei 500 °C, 8h, 500fache Vergrößerung

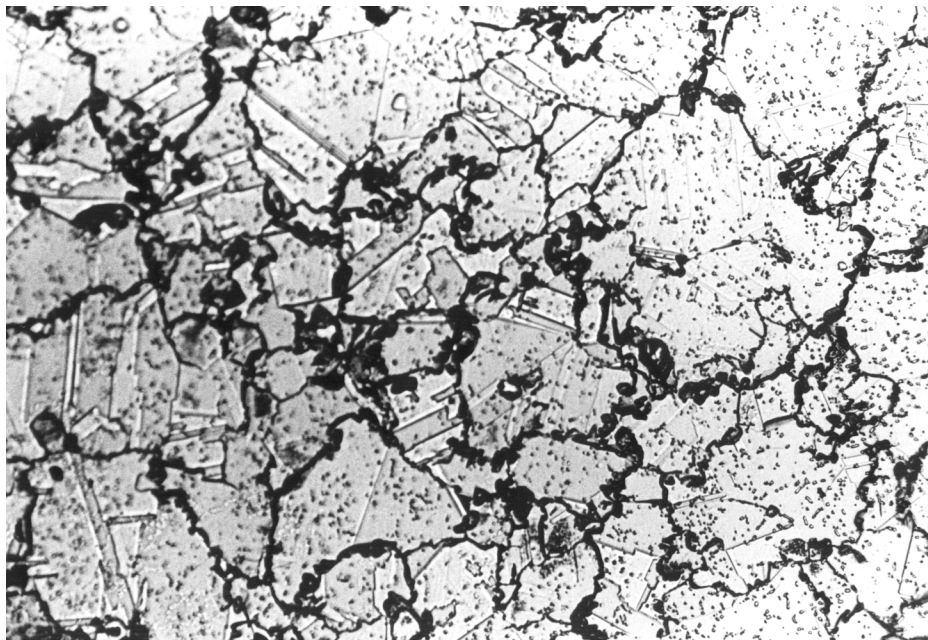


Abbildung 5.26: Marinel, lösungsgeglüht bei 850°C, 2h, ausgelagert bei 500 °C, 10h, 500fache Vergrößerung

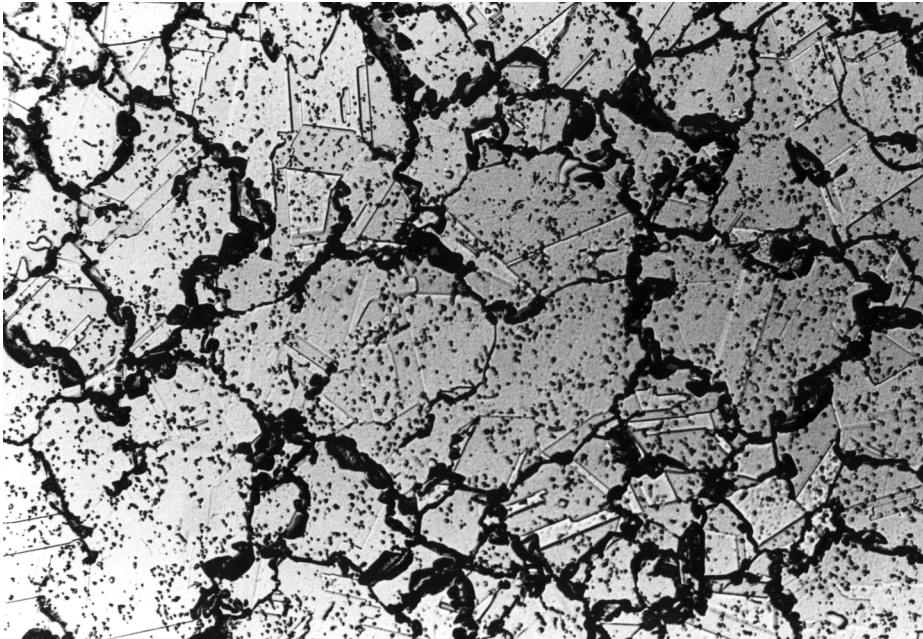


Abbildung 5.27: Marinel, lösungsgeglüht bei 850°C, 2h, ausgelagert bei 500 °C, 15h, 500fache Vergrößerung

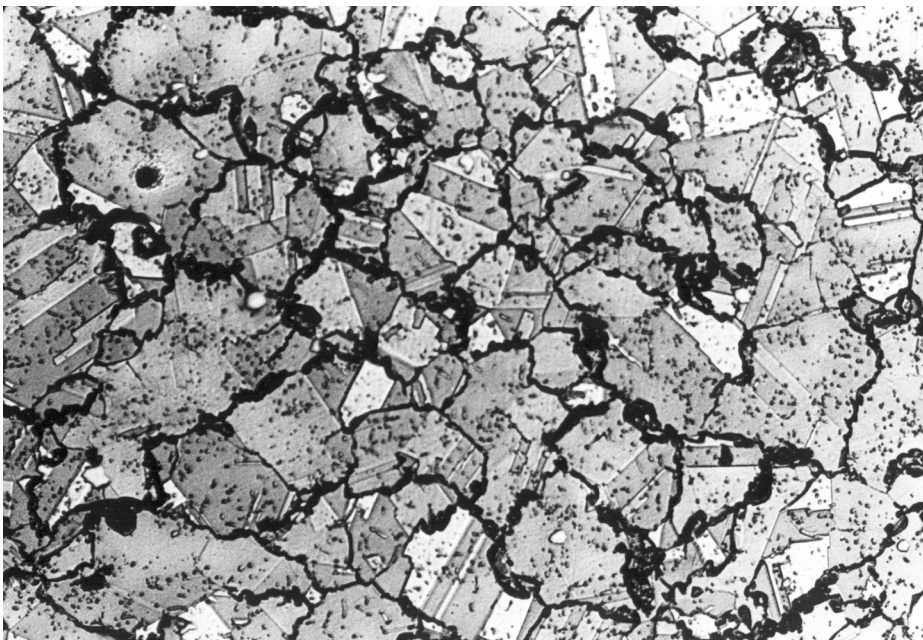


Abbildung 5.28: Marinel, lösungsgeglüht bei 850°C, 2h, ausgelagert bei 500 °C, 24h, 500fache Vergrößerung

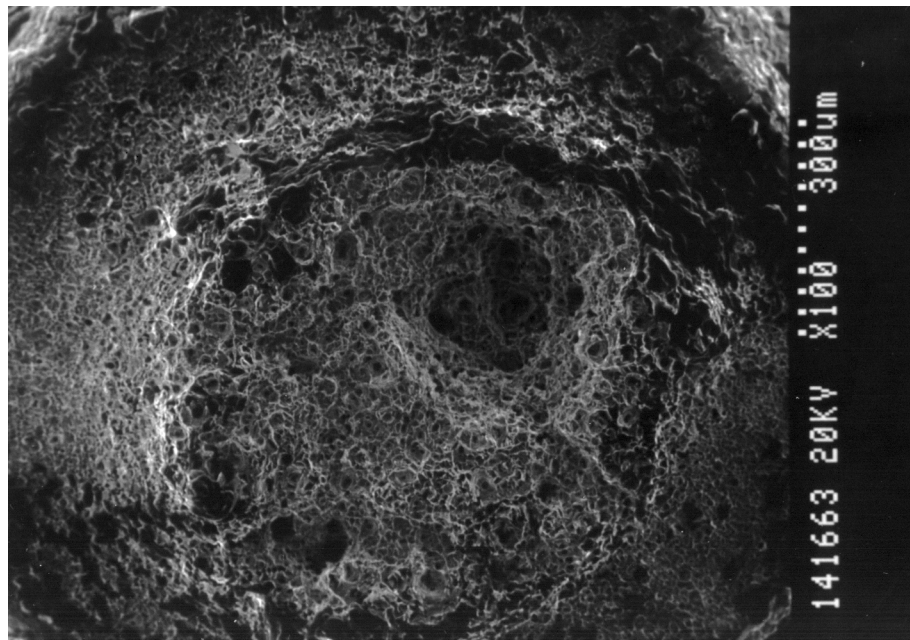


Abbildung 5.29: Bruchfläche von Marinel, getestet an Luft bei RT

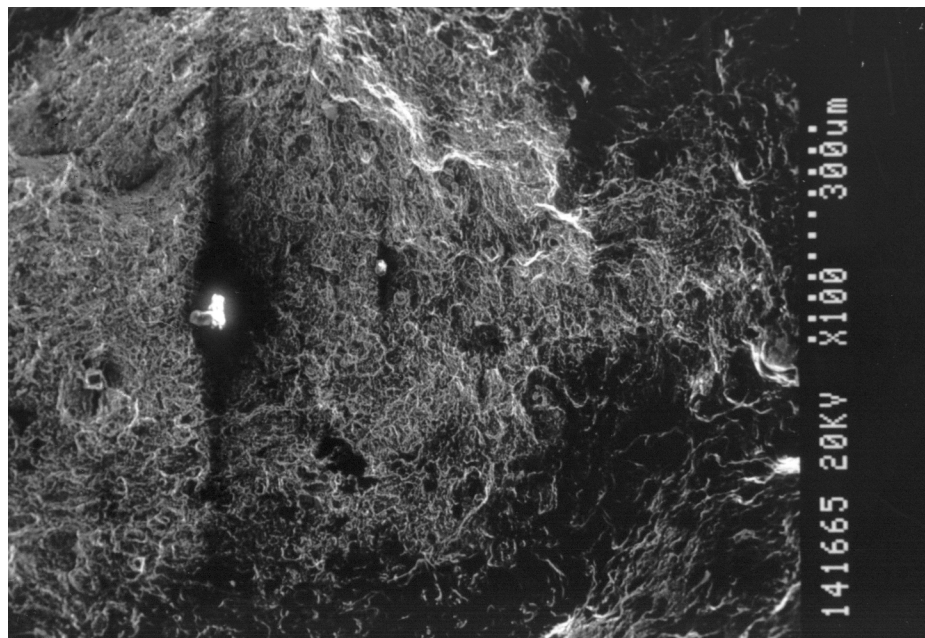


Abbildung 5.30: Bruchfläche von Marinel, SSRT, NaCl, 20 %, 80°C

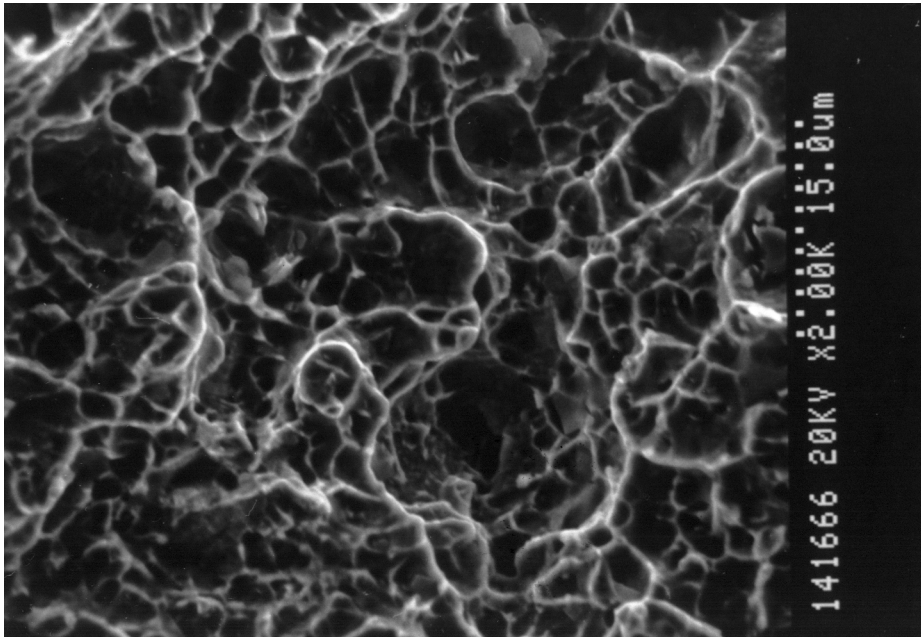


Abbildung 5.31: Ausschnitt aus der Bruchfläche von Marinel, SSRT, NaCl, 20 %, 80°C

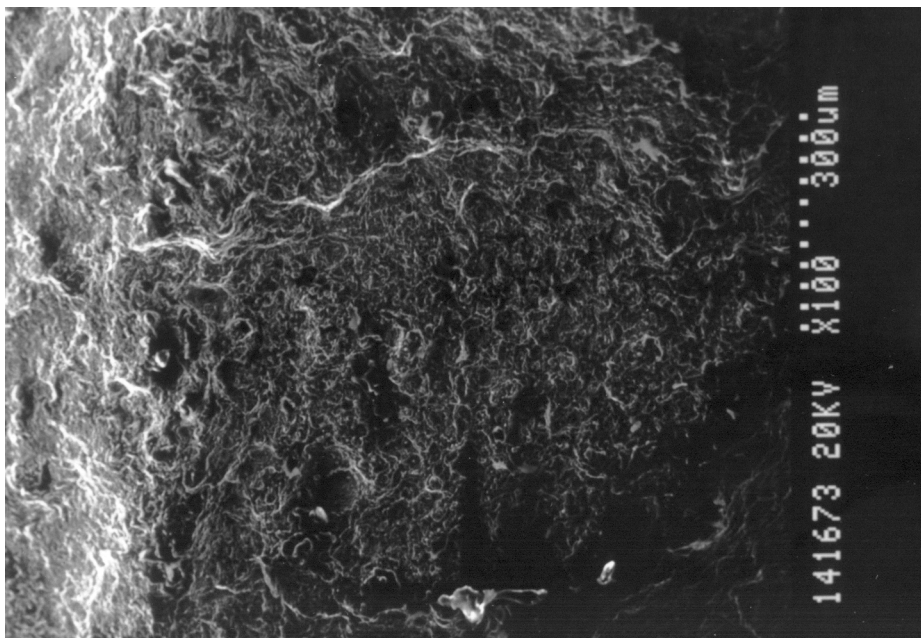


Abbildung 5.32: Bruchfläche von Marinel, SSRT, NH₄Cl, 10 %, 80°C

Kapitel 6

Diskussion

Von wesentlicher Bedeutung für die Beurteilung des Verhaltens von Marinel ist die thermomechanische Vorgeschichte des Materials, d. h. die Art der Herstellung und die Vorgehensweise dabei und bei der Weiterverarbeitung. Seitens des Lieferanten von Marinel, Meighs Ltd. konnte nicht sichergestellt werden, daß alle gelieferten Werkstoffe unter identischen Bedingungen hergestellt und weiterverarbeitet wurden. Bei der Herstellung wurde mit metallurgischen Methoden gearbeitet, die zur heutigen Zeit nicht mehr Standard sind, wenn es um Hochleistungswerkstoffe geht. Bei den eingesetzten Vorlegierungen werden Materialien wie zum Beispiel Nagelabschnitte eingesetzt, um den notwendigen Eisengehalt von Marinel einzustellen. Die notwendige Reinheit der Ausgangsmaterialien ist mit derartigen Legierungszusätzen auf keinen Fall garantiert. Auch bei den weiteren Legierungsvormaterialien ist es unbedingt notwendig, deren Zusammensetzung jederzeit zu kontrollieren. Weiterhin ist auch die Verwendung von Recyclingmaterial in einer Höhe von bis zu 80 % zulässig. Hier muss sichergestellt werden, daß die Zusammensetzung bekannt ist und daß Zu- und Abbrand von Legierungselementen kontrolliert werden kann. Sowohl Zu- als auch Abbrand führen zu Veränderungen in der Legierungszusammensetzung und beeinflussen daher auch das Verhalten der SpRK.

Es ist derzeit bei der Verwendung auch nur leicht verunreinigter Ausgangsstoffe nicht garantierbar, daß ein in der Zusammensetzung homogenes Material hergestellt werden kann, besonders auch in Hinsicht auf die nicht kontrollierbaren Verunreinigungen. Dies gilt im besonderen im Hinblick auf die Legierungselemente, die nur in geringer Menge zulegiert werden, die aber wie im Fall von Eisen oder gar Niob eine starke Wirkung hinsichtlich der Ausscheidungsbildung haben. Dies läßt sich auch mit einem Blick auf die Legierungszusammensetzungen belegen, soweit diese bekannt waren. Der Aluminiumgehalt schwankt zwischen 1.48 – 1.86 %, bei Eisen sind Schwankungen im Gehalt von 0.76 – 1.20 % zu verzeichnen (Tabelle 4.2). Die Schwankungen im Legierungsgehalt aller wesent-

Charge	Legierungs- element	Schwankungs- breite	Differenz der Legierungsge- halte	prozentuale Abweichung
Y5111 - Y5903	Al	1.86 - 1.81	0.05	2.76
	Ni	18.93 - 18.23	0.70	3.84
	Fe	0.76 - 1.01	0.25	32.89
	Mn	4.42 - 4.28	0.14	3.27
	Cr	0.39 - 0.44	0.05	12.82
	Nb	0.82 - 0.86	0.04	4.88
Y5111 - Y5296	Al	1.86 - 1.48	0.38	25.68
	Ni	18.93 - 19.02	0.09	0.48
	Fe	0.76 - 1.15	0.39	51.32
	Mn	4.52 - 4.72	0.20	4.42
	Cr	0.39 - 0.50	0.11	28.21
	Nb	0.82 - 0.75	0.07	9.33
Y5903 - Y5296	Al	1.81 - 1.48	0.33	22.30
	Ni	18.23 - 19.02	0.79	4.33
	Fe	1.01 - 1.15	0.14	13.86
	Mn	4.28 - 4.72	0.44	10.28
	Cr	0.44 - 0.50	0.06	2.64
	Nb	0.86 - 0.75	0.11	14.67

Tabelle 6.1: Absolute und relative Abweichungen der Legierungselemente von Marinel bezogen auf den jeweils kleinsten Wert

lichen Elemente sowie die prozentuale Schwankung des Legierungsgehalts bezogen auf den jeweils kleinsten Wert sind in Tabelle 6.1 wiedergegeben. Legt man dabei zu Grunde, daß die Homogenität der chemischen Zusammensetzung der Legierung zu den wichtigen Parametern gehört, welche die SpRK-Empfindlichkeit beeinflussen, so muß bereits an dieser Stelle gesagt werden, daß ein Vergleich der SpRK-Empfindlichkeit zwischen unterschiedlichen Chargen Marinel nur bedingt gezogen werden kann. Gleiches gilt auch für die mechanischen Eigenschaften, bei denen die hohe Festigkeit vor allem auf kohärente Ni_3Al zurückgeführt wird. Speziell im Al-Gehalt können Differenzen von bis zu 25 % eindeutig einen Einfluß sowohl auf die mechanischen Eigenschaften als auch auf das Verhalten gegenüber SpRK ausüben.

Ein weiterer beachtenswerter Punkt besteht in der offenen Erschmelzung der einzelnen Chargen an Luft. Hier ist der freie Zutritt von Sauerstoff, Stickstoff sowie anderen Stoffen aus der Atmosphäre möglich und es kann jederzeit zu unerwünschten Reaktionen kommen. Empfehlenswert wäre hier auf jeden Fall die Verwendung von Vakuumschmelzeinrichtungen. Damit ließe sich kontrolliert erschmelzen und die Legierung unter gleichbleibenden Parametern erzeugen. Eine Kontrolle der Legierungszusammensetzung während des Schmelzprozesses ist unbedingt erforderlich, um nötigenfalls die chemische Zusammensetzung der Legierung bei Bedarf anpassen zu können. In einer kontrollierten Atmosphäre hat man zudem den Ab- bzw. Zubrand eindeutig unter besserer Kontrolle. Empfehlenswert wäre weiterhin eine ständige Kontrolle der Legierungszusammensetzung schon beim Erschmelzen. Auch im Fall von Verunreinigungen während des Schmelzprozesses ergeben sich wie schon hinsichtlich der Legierungszusammensetzung Auswirkungen auf die Empfindlichkeit gegenüber der SpRK. Eine kontrollierte Erschmelzung würde jedenfalls sicherstellen, daß hier eindeutige Aussagen unabhängig von der Herstellung getroffen werden könnten.

Durch Schmieden und Walzen sind es vor allem die Temperaturen während des Umformens, die einer ständigen Kontrolle bedürfen. Kritisch ist vor allem das Unterschreiten des vorgegebenen Wertes von 750 °C. Beim Schmieden wäre eine zu starke Verringerung der Duktilität die Folge. Die Auswirkungen sind vor allem bei dem Material zu sehen, das nicht weiter umgeformt wird. Eine verringerte Duktilität kann jedoch durch die Wärmebehandlung vor dem Walzen noch ausgeglichen werden. Beim Walzen kann es ebenfalls zu einer Verringerung der Duktilität kommen, auch hier bedingt durch ein Unterschreiten der Mindestwalztemperatur von 750 °C. Weiterhin haben die Haltezeiten vor dem Schmieden und Walzen einen Einfluß. Zu lange Haltezeiten führen wahrscheinlich zur Bildung von Oxiden, die später im Gefüge zu einer Verminderung der mechanischen Eigenschaften führen können. Eine zuverlässige Kontrolle des gesamten Prozesses der thermomechanischen Behandlung ist ebenfalls wesentlich für die Beurteilung der SpRK-Empfindlichkeit von Marinel. Hier sind es vor allem die Umformgrade und die während der thermomechanischen Behandlung entstehenden Ausscheidungen sowie ihre Verteilung im Gefüge, die einen Einfluß auf die SpRK-Empfindlichkeit haben. Zur Beurteilung des SpRK-Verhaltens wurde daher nur Material des gleichen Durchmessers herangezogen. Lediglich hier kann angenommen werden, daß bei der Herstellung gleichartige Bedingungen geherrscht haben. Wesentlich ist vor allem der Einfluß der durch die Ausscheidungen auf die Eigenschaften ausgeht. Auch zu berücksichtigen ist der Einfluß der noch vorhandenen Versetzungen, die nicht ausgeheilt oder durch Rekristallisation ausgelöscht wurden.

Sollten nach dem kompletten Herstellungsprozess die mechanischen Eigenschaften nicht ausreichend sein, so wird von Meighs Ltd. empfohlen, eine Wärmebehandlung nachzuschalten. Auch dies ist kritisch zu sehen. Wie aus den in dieser

Arbeit durchgeführten Wärmebehandlungen erkannt werden konnte, sind Temperaturen von 350 °C bzw. von 480 °C nur bedingt dazu geeignet, ein Optimum an Härte zu erreichen. Allerdings lassen sich bei diesen Temperaturen wohl Eigenspannungen beseitigen, die durch eine Kaltverfestigung entstanden sind. Ursache für die Kaltverfestigung wäre in jedem Fall ein Unterschreiten der Mindestumformtemperatur von 750 °C.

Ausgehend von nicht identifizierbaren Ausscheidungen auf den Korngrenzen im Fall von Y5111, das bei 850 °C lösungsgeglüht und dann bei 500 °C für unterschiedliche Zeiten ausgelagert wurde, erscheint zudem die Kontrolle der Ofenatmosphäre angeraten. Die Proben hatten vergleichsweise geringe Abmessungen ($\varnothing 19$ mm, $d = 5$ mm) und waren im Ofen direkt der Atmosphäre ausgesetzt. Es konnte also in jedem Fall zur Oxidation und auch zur Diffusion von Sauerstoff und Stickstoff ins Innere des Werkstoffes kommen, auch wenn ein derartiges Verhalten nicht nachgewiesen werden konnte.. Als Folge ist die Entstehung von Ausscheidungen denkbar, die Sauerstoff bzw. auch Stickstoff binden können und als scheinbare Überätzung der Korngrenzen im Schliffbild zu erkennen waren. Ein Nachweis von Sauerstoff- und/oder Stickstoffverbindungen gelang auf Grund der Grenzen der Auflösung der EDX jedoch nicht, ebenso wenig mit einer Sauerstoff-/Stickstoffanalyse. Eine Folge der Wärmebehandlung scheint jedoch in einer besseren Beständigkeit der Werkstoffe gegenüber SSRT-Untersuchungen zu sein. Dies basiert auf den Ergebnissen der SSRT-Untersuchungen an Y5111, ausgelagert bei 480 °C für 2,5, 5 und 10 Stunden. Es wurde zwar eine deutlich verringerte Duktilität gemessen, allerdings lag die Streckgrenze in der gleichen Größenordnung wie beim unbeeinflussten Werkstoffes.

In jedem Fall muss der Herstellungsprozeß insgesamt einer starken Kontrolle unterzogen werden, um sicherzustellen, daß ein Werkstoff zur Verfügung steht, der sowohl den mechanischen als auch den chemischen Anforderungen entspricht. Ausgehend von einem homogenen Material lassen sich erst dann sichere Aussagen hinsichtlich einer weiteren Prüfung auf die Empfindlichkeit gegenüber der SpRK treffen.

Die SpRK-Empfindlichkeit von Marinel wurde mit Hilfe von C-Ring- und SSRT-Tests untersucht. Im Fall der C-Ring-Untersuchungen handelt es sich um ein Verfahren, bei dem eine konstante Dehnung über eine vorgegebene Last statisch eingestellt wird. Die Dehnung bleibt über den gesamten Prüfzeitraum konstant erhalten. Es konnten bei diesen Untersuchungen keinerlei relevante Hinweise auf SpRK gefunden werden, obwohl die Proben für 60 Tage unter Vorspannung den Untersuchungsmedien ausgesetzt wurden. Legt man zu Grunde, daß in der Normung ein Test von 30 Tagen als aussagekräftig angesehen wird, so kann man festgestellt werden, daß Marinel keine SpRK-Empfindlichkeit nach dem C-Ring-Test aufweist.

Hinsichtlich der SSRT-Untersuchungen konnten ebenfalls keine Hinweise auf SpRK gefunden werden, wenn man einen spröden Bruch ohne Verformung als Nachweis zu Grunde legt. Betrachtet man die Untersuchungen jedoch unter dem Aspekt, daß eine Verringerung der Bruchdehnung ausreichend ist, um SpRK nachzuweisen, so war eine gestiegene SpRK-Empfindlichkeit in allen untersuchten Medien und bei allen Testparametern im Vergleich mit der Charge Y5111 gegeben. Speziell für Y5111 wurden anscheinend alle Randbedingungen bei der Herstellung und Verarbeitung eingehalten, um einen optimalen Werkstoff herzustellen.

Allerdings konnte in einigen Testumgebungen deutlich geringere Festigkeiten und Dehnungen nachgewiesen werden. Es handelte sich dabei um eine 20 % NaCl-Lösung (80 °C), um gesättigte MgClO_4 -Lösung (80 °C) sowie um 1 molare S^{2-} -Ionenlösung. Diese Umgebungen verringerten bei Y5111 die Duktilität und auch die Festigkeit des Werkstoffes auf signifikante Weise. Gleiches galt für den Einfluß von S^{2-} -Ionen in 1 molarer-Lösung bei Raumtemperatur im Fall der Legierungen N2300 und N2296. Hier konnte ein Bruch bei Erreichen der Einschnürung beobachtet werden. Dieses Verhalten war allerdings nicht auf andere untersuchte Werkstoffe und andere Prüftemperaturen übertragbar. In jedem Fall konnte allerdings eine deutliche plastische Dehnung gemessen werden, bevor es zum Bruch kam.

Auch der Einfluß einer Wärmebehandlung war nicht dazu geeignet, im Fall von Y5111 eine höhere Empfindlichkeit gegenüber SpRK nachzuweisen. Vielmehr scheint der Einfluß der Wärmebehandlung darin zu bestehen, daß der Werkstoff insgesamt homogener auf den korrosiven Angriff unter einer Zugbeanspruchung reagiert. In jeder der unterschiedlichen Wärmebehandlungszustände reagierten die Proben in den verschiedenen Medien vergleichbar mit den Proben, die an Luft bei der gleichen Dehnrage getestet wurden. Eine Versprödung konnte nicht aufgezeigt werden.

Ein gravierender Unterschied in Hinsicht auf Marinel Y5111 im Lieferzustand und im wärmebehandelten Zustand liegt vor allem in den Festigkeitskennwerten, die nach der Wärmebehandlung deutlich geringer ausfielen. Ursachen sind hier wahrscheinlich eine deutlich verringerte Versetzungsdichte, die noch aus den letzten Umformschritten herrührt sowie eine andere Ausscheidungscharakteristik. Da Y5111 die Mindestanforderungen hinsichtlich der Streckgrenze deutlich überschritten hatte, liegt es nahe, die Ursache hierfür in den Ausscheidungen, vor allem in den nanoskaligen kohärenten Ausscheidungen zu sehen, deren Nachweis allerdings nicht gelang. Als Folge der Wärmebehandlung ist zu vermuten, daß nach wie vor kohärente Ausscheidungen vorliegen, diese aber vermutlich größer geworden sind und ihr Abstand untereinander größer geworden ist. Zugleich bestätigen EDX-Untersuchungen, daß eine homogene Verteilung der Legierungselemente vorliegt, wobei zu berücksichtigen ist, daß diese Methode nicht dazu geeignet

ist, Anhäufung von Legierungselementen nachzuweisen, wie sie typischerweise im Fall kohärenter Ausscheidungen vorliegen. Gleiches gilt auch für möglicherweise während der Wärmebehandlungen entstehende Oxide oder Nitride, die sich ebenfalls mit EDX nicht nachweisen lassen.

Im Unterschied zu den C-Ring-Untersuchungen, die mit einer konstanten Dehnung während der gesamten Versuchsdauer arbeiten, werden SSRT-Untersuchungen bei einer konstanten Dehnrate durchgeführt. Dabei wird die Probe ständig weiter belastet, bis es zum Bruch kommt. Es bilden sich daher Bereiche mit sehr hoher Versetzungsdichte aus, in denen die Versetzungen auf Gleitbändern wandern und bis zur Oberfläche vordringen können. Hier ist es sehr wahrscheinlich, daß sie den dünnen, passivierenden Oberflächenfilm aufreißen. Bereiche mit hoher Versetzungsdichte stellen gleichzeitig Bereiche hoher innerer Energie dar, deren Reduzierung die treibende Kraft für den dann folgenden korrosiven Angriff ist. Bedingt durch die gleichbleibende Dehnrate werden immer mehr Versetzungen erzeugt, die auf den jeweiligen Gleitbändern erneut zur Oberfläche wandern können. Dies bedeutet zudem, daß der korrosive Angriff stetig fortschreiten kann, ohne daß eine erneute Passivierung erfolgt bzw. daß eine sich unter Umständen bildende Passivschicht immer wieder zerstört wird. Als Folge setzt das Versagen der Probe deutlich früher ein, als dies zum Beispiel an Luft der Fall ist.

Im Verlauf der Wärmebehandlung kommt es zu einer Vergrößerung der kohärenten Ausscheidungen und gleichzeitig erhöht sich auch der Abstand zwischen den jeweiligen Ausscheidungen. Insgesamt können daher Versetzungen sich besser im Gitter der einzelnen Kristalliten bewegen. Es kommt zwar immer noch zu Behinderungen der Versetzungsbewegungen, allerdings auf einem deutlichen geringeren Niveau. Die Folge ist eine geringere Festigkeit. Auch das Kornwachstum trägt dazu bei, die Festigkeit zu senken. Gleichzeitig sind bei grob verteilten, relativ großen kohärenten Ausscheidungen auch die Bereiche, in denen sich Versetzungen aufstauen können, deutlich verringert, was gleichzeitig auch die Bereiche hoher innerer Energie vermindert. Als Folge ist der korrosive Eingriff auf wenige Bereiche begrenzt und kann daher nicht so schnell zu einem Versagen führen.

Eine Alternative zu diesem Mechanismus besteht in einer Auflösung der kohärenten Verbindungen bzw. in deren Vergrößerung. Auch in diesem Fall verschwinden Hindernisse, Versetzungen können sich unter geringerem Energieaufwand bewegen und es kommt nur in wenigen Bereichen zu einer Spannungsüberhöhung. Auch in diesem Fall existieren nur wenige Bereiche mit einer Spannungsüberhöhung, die als Ausgangspunkte für Risse dienen können.

Legt man zu Grunde, daß für SpRK ein spezifisches Medium wirken muß, um bei einem Werkstoff definierter Zusammensetzung und definierter Vorgeschichte SpRK hervorzurufen, so trat SpRK lediglich unter den in Tabelle 6.2 aufgeführten Werkstoffen und Prüfbedingungen auf. Allerdings muß man einschränkend sagen, daß in allen diesen Fällen eine eindeutige plastische Verformung vor dem

Charge	Medium	Konzentration	Prüfttemperatur
Y5111	NaCl	20 %	80 °C
Y5111	MgClO ₄	gesättigt	80 °C
N2300	S ²⁻	1 molar	RT
N2296	S ²⁻	1 molar	RT

Tabelle 6.2: nachgewiesene Versprödung in Marinel Y5111 in unterschiedlichen spezifischen Medien (SpRK)

Versagen nachgewiesen werden konnte. Auch konnten sonst für SpRK typische inter- oder intrakristalline Risse nicht nachgewiesen werden. Damit entspricht das beobachtete Verhalten nur bedingt dem Stand des Wissens in der Literatur. Kritischerweise muß allerdings hinzugefügt werden, daß die Untersuchung von SpRK mit SSRT-Tests noch immer nicht sehr verbreitet ist. Es fehlen zudem noch vergleichende Erfahrungen, vor allem mit Cu-Ni-Basislegierungen, die bislang als unempfindlich gegenüber SpRK angesehen wurden.

Kapitel 7

Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurde die Kupfer-Nickellegierung Marinel hinsichtlich ihrer Anfälligkeit auf SpRK in verschiedenen Medien untersucht. Als Untersuchungsmethoden kamen sowohl C-Ring-Tests als auch Slow Strain Rate Tests (SSRT) zur Anwendung. Im Verlauf der Untersuchungen bezüglich der SpRK-Empfindlichkeit konnten deutliche Hinweise auch für das Auftreten von SpRK im Fall der hochfesten, korrosionsbeständigen Kupfer-Nickellegierung Marinel gefunden werden. Es konnte gezeigt werden, daß chloridhaltige Umgebungen mit hohen Cl^- -Konzentrationen vor allem bei erhöhten Temperaturen im Bereich 80°C zu verringerter Dehnung, Streckgrenze und Zugfestigkeit führten. Gleichwohl blieb in jedem Fall eine gewisse plastische Dehnung erhalten, die deutlich messbar ist und im Betrieb einen Hinweis auf beginnendes Versagen liefert.

Deutlich wurde auch im Vergleich der Untersuchungen, die mit dem C-Ring-Verfahren und den SSRT-Tests durchgeführt wurden, daß obwohl kein Versagen in den C-Ring-Tests gefunden wurde, die SSRT-Tests eine erhöhte SpRK-Empfindlichkeit nachweisen konnten. Mit den beiden unterschiedlichen Verfahren wurde zum einen das Verhalten von Marinel unter konstanter Dehnung (C-Ring-Test) und zum anderen bei konstanter Dehnrates (SSRT-Untersuchungen) getestet. Es konnte nachgewiesen werden, daß allein eine konstante Dehnung nicht ausreichend ist, um SpRK im Fall von Marinel hervorzurufen. Als Schlußfolgerung kann man hieraus auch ableiten, daß Eigenspannungen, die durch die Verarbeitung entstehen, wahrscheinlich nicht zu einer höheren Empfindlichkeit gegenüber SpRK führen werden, soweit die umgebenden Medien zu den getesteten gehören.

Bei den Untersuchungen mit konstanter Dehnrates kam es in jedem Fall zu einem früheren Versagen, zum Teil auch in Kombination mit deutlich verringerter Streckgrenze, Zugfestigkeit und Bruchdehnung. Als besonders kritisch erwiesen sich dabei NaCl in höherer Konzentration, S^{2-} -Ionen sowie MgClO_4 . Auch hinsichtlich des Einflusses der Temperatur konnte nachgewiesen werden, daß einer

erhöhte Umgebungstemperatur sich gleichzeitig auf eine erhöhte Empfindlichkeit gegenüber SpRK auswirkt.

Wie auch aus anderen Arbeiten zum Thema SpRK zu ersehen war, ist ein spezifisches Medium notwendig, um SpRK auszulösen. Dabei ist jedoch die Art der Belastung wie auch die Homogenität des Werkstoffes, die einen sehr starken Einfluß ausübt. Besonders unter Berücksichtigung des spezifischen Mediums sind noch weitergehende Untersuchungen notwendig, um die SpRK von Marinel in der Gesamtheit beurteilen zu können. Voraussetzung zu weiteren Untersuchungen sind allerdings reproduzierbare Herstellungs- und Verarbeitungsbedingungen.

Aus der Analyse der Herstellungsbedingungen konnte die große Bedeutung einer sauberen Erschmelzung auf die SpRK-Empfindlichkeit nachgewiesen werden. Es gilt hier im besonderen die Gehalte an Legierungselementen einer besseren Kontrolle zu unterziehen, um eine zu große Schwankung im Legierungsanteil einzelner Elemente zu verhindern. Besonders im Bereich von Elementen, deren Legierungsanteil unter 5 % liegt, muß eine besondere Kontrolle erfolgen, da hier Schwankungen im Bereich von bis zu 30 % festgestellt werden konnten. Die Schwankungen in der Legierungszusammensetzung haben dann natürlich Auswirkungen auf die mechanischen Eigenschaften und vor allem auch auf die Empfindlichkeit gegenüber der SpRK.

Ein bessere Kontrolle ist auch im weiteren Verlauf der Herstellung notwendig. Es muß sichergestellt werden, daß Schmieden und Walzen unter kontrollierte und reproduzierbaren Bedingungen erfolgen. Ist dies nicht der Fall, so muß mit starken Schwankungen in den mechanischen Eigenschaften gerechnet werden ebenso wie im Hinblick auf das Verhalten unter Belastung in korrosiven Medien (SpRK). Auch der komplette Prozeß aus Schmieden und Walzen mit den zwischengeschalteten Wärmebehandlungen ist erst in dieser Kombination zur Erzielung eines hochfesten Materials mit den vorgegebenen Festigkeits- und Duktilitätseigenschaften geeignet.

Eine Wärmebehandlung im Anschluß an die Schmiede- und Walzprozesse kann sich positiv auf die Empfindlichkeit gegenüber SpRK auswirken. Es konnte gezeigt werden, daß das Verhalten im Zugversuch an Luft weitestgehend mit dem in den korrosiven Medien bei konstanter Dehnrate identisch war. Allerdings ist die Wärmebehandlung auch kritisch zu sehen, da sie die Festigkeitseigenschaften drastisch zu reduzieren vermag. Hier sind noch weitere Untersuchungen notwendig, um eindeutige Aussagen und Empfehlungen geben zu können.

Zusammenfassend kann man sagen, daß bei exakt kontrollierter Herstellung und Verarbeitung Marinel alle Voraussetzungen zeigt, um als hochfestes, hochkorrosionsbeständiges Material eingesetzt werden zu können. Es ist unbedingt für den Einsatz in salzwasserhaltigen Umgebungen geeignet, wobei allerdings darauf zu achten ist, daß eine Belastung bei konstanter Dehnung erfolgen sollte. Konstante Dehnrate sind zu vermeiden, da sie auf jeden Fall Festigkeit und Duktilität

in Kontakt mit einem spezifischen Medium herabzusetzen vermögen. Im Betrieb sind daher Schraubenverbindungen nicht gefährdet, soweit hier die werkstofftypischen Eigenschaften von Marinel berücksichtigt werden. Gleichzeitig ist auf jeden Fall der Einsatz von schwefelhaltigen Schmiermitteln wie zum Beispiel MoS_2 zu vermeiden, da dieses unter gewissen Umständen dissoziieren kann und damit zur Auslösung von SpRK beitragen kann. Gleichzeitig gilt es, die Arbeitstemperatur unterhalb von $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ zu halten, um ein weiteres Kriterium für die potentielle Auslösung von SpRK zu vermeiden. Als drittes Betriebskriterium sollte Marinel wenn möglich in einer durchströmten Umgebung eingesetzt werden. Ruhende wässrige Medien tragen zu einer Anreicherung von unter Umständen vorhandenen S^{2-} -Ionen oder auch zur Anreicherung von NaCl bei, die beide als auslösende Faktoren für SpRK nachgewiesen werden konnten.

Literaturverzeichnis

- [1] Meighs Ltd. *Melting of 21A Alloy for the Production of Durville Cast Ingots*. WP4085/21A/WI.36, Issue 2.
- [2] Meighs Ltd. *Procedure MF1*. Rev. 1, 20.05.1996.
- [3] Meighs Ltd. *Work Instruction WI 53*. Rev. 1, 22.07.1992.
- [4] Meighs Ltd. *Procedure MR1*. Rev. 0, 09.01.1996.
- [5] DIN 50900, Teil 1. Korrosion der Metalle – Teil 1: Allgemeine Begriffe, April 1982.
- [6] DIN 50145. Verschleiß.
- [7] H. Kaesche. *Die Korrosion der Metalle*. Springer-Verlag, Berlin, 3. edition, 1990.
- [8] E. Wendler-Kalsch und H. Gräfen. *Korrosionsschadenskunde*. VDI-Springer Verlag, 1998.
- [9] R. Baboian. *Corrosion tests and standards – application and interpretation*. ASTM, 1995.
- [10] R. H. Jones. *Stress Corrosion Cracking*. ASM International, Materials Park, Ohio, USA, 1992.
- [11] U. Brill. *Korrosion von Nickel, Cobalt und Nickel- und Cobalt-Basislegierungen*. Walter de Gruyter, Berlin, 1992.
- [12] U. Heubner et al. *Nickelwerkstoffe und hochlegierte Sonderedelstähle*. expert Verlag, Böblingen, 2. edition, 1993.
- [13] E. Heitz et al. *Korrosionskunde im Experiment*. Verlag Chemie, Weinheim, 1983.

- [14] A. Rahmel und W. Schwenk. *Korrosion und Korrosionsschutz von Stählen*. Verlag Chemie, Weinheim, 1977.
- [15] H. Uhlig et al. Critical potentials for stress corrosion cracking of 67-37 brass in ammoniacal and tartrate solutions. *J. Electrochemical Soc.*, 122(3):343–350, 1975.
- [16] G. Burnell et al. Stress corrosion and hydrogen embrittlement of two precipitation hardening steels. *Br. Corrosion J.*, 22(4):229–237, 1987.
- [17] J. Lin et al. Hydrogen induced cracking in Fe₃Al+Cr. *Scripta Met. Mat.*, 30:583–586, 1994.
- [18] S. K. Yen und Y. C. Tsai. Critical hydrogen concentration for the brittle fracture of AISI 430 stainless steel. *J. Electrochem. Soc.*, 143(9):2736–2740, 1996.
- [19] J. Woodtli und R. Kieselbach. Damage due to hydrogen embrittlement and stress corrosion cracking. *Engineering Failure Analysis*, 7:427–450, 2000.
- [20] D. Delafosse und T. Magnin. Hydrogen induced plasticity in stress corrosion cracking of engineering systems. *Engineering Fracture Mechanics*, 68:693–729, 2001.
- [21] C. A. Clark et al. Development of a new fastener alloy resistant to hydrogen embrittlement. *Br. Corrosion J.*, 27(2):157–160, 1992.
- [22] C. D. S. Tuck et al. Hydrogen embrittlement resistance of ultrahigh strength cupronickel alloy: effects of exposure to gaseous hydrogen environment on fatigue resistance. *Br. Corrosion J.*, 29(1):70–74, 1994.
- [23] B. G. Pound. Hydrogen ingress into copper-nickel alloys. *Corrosion*, 50(4):301–307, 1994.
- [24] R. B. Rebak und Z. Szklarska-Smialowska. The mechanism of stress corrosion cracking of alloy 600 in high temperature water. *Corrosion Science*, 38(6):971–988, 1996.
- [25] ASTM G 30. Making and using U-bend stress corrosion test specimens, May 1972.
- [26] ASTM G 36. Performing stress-corrosion cracking tests in a boiling magnesium chloride solution, March 1973.

- [27] ASTM G 37. Use of Mattsson's solution of pH 7.2 to evaluate the stress-corrosion cracking susceptibility of copper-zinc alloys, May 1973.
- [28] ASTM G 38. Making and using the C-ring stress-corrosion cracking test specimen, Sept. 1973.
- [29] ASTM G 39. Preparation and use of bent-beam stress-corrosion specimens, Dec. 1973.
- [30] ASTM G 41. Determining the cracking susceptibility of titanium alloys exposed under stress to a hot salt environment, Sept. 1974.
- [31] ASTM G 44. Alternate immersion stress corrosion testing in 3.5 % sodium chloride solution, Oct. 1975.
- [32] ASTM G 47. Determining susceptibility to stress-corrosion cracking of high-strength 7xxx aluminium alloy products, Jan. 1976.
- [33] ASTM G 49. Preparation and use of direct tension stress-corrosion test specimens, Jan. 1976.
- [34] DIN 50908. Spannungskorrosionsversuche, Juli 1964.
- [35] DIN 50915. Prüfung von unlegierten und niedriglegierten Stählen auf Beständigkeit gegen interkristalline Spannungsrißkorrosion, Juli 1975.
- [36] DIN 50916. Spannungsrißkorrosionsversuch mit Ammoniak, Aug. 1976.
- [37] DIN 50922. Untersuchung der Beständigkeit von metallischen Werkstoffen gegen Spannungsrißkorrosion, Okt. 1985.
- [38] DIN 53449. Beurteilung der Spannungsrißbildung, Mai 1984.
- [39] DIN EN ISO 196. Auffinden von Restspannungen – Quecksilber(I)nitratversuch, Mai 1995.
- [40] DIN EN ISO 7539, Teil 1. Prüfung der Spannungsrißkorrosion – Allgemeine Richtlinien für Prüfverfahren, Aug. 1995.
- [41] DIN EN ISO 7539, Teil 2. Prüfung der Spannungsrißkorrosion – Vorbereitung und Anwendung von Biegeproben, Aug. 1995.
- [42] DIN EN ISO 7539, Teil 3. Prüfung der Spannungsrißkorrosion – Vorbereitung und Anwendung von Bügelproben, Aug. 1995.

- [43] DIN EN ISO 7539, Teil 4. Prüfung der Spannungsrißkorrosion – Vorbereitung und Anwendung von einachsig belasteten Zugproben, Aug. 1995.
- [44] DIN EN ISO 7539, Teil 5. Prüfung der Spannungsrißkorrosion – Vorbereitung und Anwendung von C-Ring-Proben, Aug. 1995.
- [45] DIN EN ISO 7539, Teil 6. Prüfung der Spannungsrißkorrosion – Vorbereitung und Anwendung von angerissenen Proben, Aug. 1995.
- [46] DIN EN ISO 7539, Teil 7. Prüfung der Spannungsrißkorrosion – Prüfung mit langsamer Dehnrage, Aug. 1995.
- [47] D. Hull und D. J. Bacon. *Introduction to Dislocations*. Pergamon Press, Oxford, 3. edition, 1984.
- [48] H. Böhm. *Einführung in die Metallkunde*. Bibliographisches Institut, Mannheim, 1992.
- [49] P. Haasen. *Physikalische Metallkunde*. Springer-Verlag, Berlin, 2. edition, 1984.
- [50] E. Hornbogen und H. Warlimont. *Metallkunde*. Springer-Verlag, Berlin, 2. edition, 1991.
- [51] E. Hornbogen. *Werkstoffe*. Springer-Verlag, Berlin, 5. edition, 1991.
- [52] W. Schatt. *Einführung in die Werkstoffwissenschaft*. Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig, 7. edition, 1991.
- [53] H.-P. Stüwe. *Einführung in die Werkstoffkunde*. Bibliografisches Institut, Mannheim, 2. edition, 1978.
- [54] DIN 50145. Zugversuch, Mai 1975.
- [55] EN 10002. Zugversuch, März 1990.
- [56] P. L. Andresen und F. P. Ford. Response to „On the modeling of stress corrosion cracking of iron and nickel base alloys in high temperature aqueous environments“. *Corrosion Science*, 38(6):1011–1016, 1996.
- [57] V. I. Astafjev et al. Modified double-cantilever beam test for sulfide stress corrosion cracking of tubular steels. *Corrosion*, 50(12):947–952, 1994.
- [58] N. Cansever et al. New accelerated test for studying the susceptibility of stainless steel to chloride stress corrosion cracking under salt crust. *Corrosion Science*, 38(11):2043–2048, 1996.

- [59] E. A. Charles und R. N. Parkins. Generation of stress corrosion cracking environments at pipeline surfaces. *Corrosion*, 51(7):518–527, 1995.
- [60] R. A. Cottis und C. A. Loto. Electrochemical noise generation during SCC of a high-strength carbon steel. *Corrosion*, 46(1):12–19, 1990.
- [61] A. A. El-Yazgi und D. Hardie. Stress corrosion cracking of duplex and super duplex stainless steels in sour environments. *Corrosion Science*, 40(6):909–930, 1998.
- [62] H.-J. Engelmann und K. Mummert. Characterisation of the SCC crack growth mechanism in type AISI 321 stainless steel by electron microscopic examination. *Prakt. Metallogr.*, 31(9):448–457, 1994.
- [63] J. G. Erlings et al. Stress corrosion cracking and hydrogen embrittlement of high-strength nonmagnetic alloys in brines. *Mater. Perform.*, 28(10):28–34, 1986.
- [64] L. Giulani und G. Bombara. Influence of pollution on the corrosion of copper alloys in flowing sea water. *Br. Corrosion J.*, 8(1):20–24, 1973.
- [65] M. Gojić et al. The susceptibility to sulphide stress cracking of low alloy steels. *Materials and Corrosion*, 49:27–33, 1998.
- [66] J. G. Gonzales-Rodrigues und R. P. M. Procter. Stress corrosion cracking of a high-strength steel in aqueous solutions. *Corrosion*, 50(11):898–903, 1994.
- [67] B. Gu et al. The effect of pre-creep on stress corrosion cracking of austenitic stainless steel and brass. *Corrosion Science*, 36(8):1447–1455, 1994.
- [68] F. Guitierrez-Solana et al. Modelling the stress corrosion cracking of low alloy steels. *Corrosion Science*, 35(1-4):499–505, 1993.
- [69] T. Haruna et al. Initiation and propagation of stress corrosion cracks for type 304L stainless steel in chloride solutions containing thiosulfate. *Corrosion science*, 39(10-11):1935–1947, 1997.
- [70] T. Haruna et al. The effect of potential on initiation and propagation of stress corrosion cracks for type 304L stainless steel in a chloride solution containing thiosulfate. *Corrosion Science*, 39(10-11):1873–1882, 1997.
- [71] R. B. Heady. Evaluation of sulfide corrosion cracking resistance in low alloy steels. *Corrosion*, 33:98–107, 1977.

- [72] G. Jaeger et al. Spannungsrißkorrosion des Chromstahles X210Cr12 in chlorid- und sulfathaltigen Lösungen – Teil 2: Medienabhängigkeit. *Materials and Corrosion*, 49:408–413, 1998.
- [73] D. R. Johns und K. Shemwell. The crevice corrosion and stress corrosion cracking resistance of austenitic and duplex stainless steel fasteners. *Corrosion Science*, 39(3):473–481, 1997.
- [74] H. Leinonen. Stress corrosion cracking and life prediction evaluation of austenitic stainless steels in calcium chloride solution. *Corrosion*, 52(5):337–346, 1996.
- [75] D. D. Macdonald. On the modeling of stress corrosion cracking in iron and nickel base alloys in high temperature aqueous environments. *Corrosion Science*, 38(6):1003–1010, 1996.
- [76] X. Mao und D. Li. Slip-step dissolution and micromechanical analysis to model stress- corrosion crack growth of type 321 stainless steel in boiling MgCl_2 . *Met. Mat. Trans.*, 26A(3):641646, 1995.
- [77] J. Mietz et al. Untersuchungen zur Spannungsrißkorrosionsgefährdung von Spannstählen (Stäben) bei erhöhter Vorspannung. *Materials and Corrosion*, 49:461–472, 1998.
- [78] A. Miyasaka et al. Critical stress for stress corrosion cracking of duplex stainless steel in sour environments. *Corrosion*, 52(8):592–599, 1996.
- [79] T. Nakamura et al. Stress corrosion cracking test using notched round bar specimen of type 304 steel in H_2SO_4 solution. *J. Japan Inst. Metals*, 46(5):503–508, 1982.
- [80] L. Niu et al. Inhibitive effect of benzotriazole on the stress corrosion cracking of 18Cr-9Ni-Ti stainless steel in acidic chloride solution. *Corrosion Science*, 40(7):1109–1117, 1998.
- [81] C. P. Sturrock und W. F. Bogaers. Empirical learning investigations of the stress corrosion cracking of austenitic stainless steels in high-temperature aqueous environments. *Corrosion*, 53(4):333–343, 1997.
- [82] S. Szklarska-Smialowska und G. Cragnolino. Stress corrosion cracking of sensitized type 304 stainless steel in oxygenated pure water at elevated temperatures. *Corrosion*, 36(12):653–665, 1980.
- [83] J. Toribio und A. M. Lancha. Anisotropic stress corrosion cracking behaviour of prestressing steel. *Materials and Corrosion*, 49:34–38, 1998.

- [84] J. M. Boursier et al. The influence of the strain-rate on the stress corrosion cracking of alloy 600 in high temperature primary water. *Corrosion Science*, 37(3):493–508, 1995.
- [85] M. Nakahara und T. Shoji. Stress corrosion cracking susceptibility of nickel-molybdenum alloys by slow strain rate and immersion testing. *Corrosion*, 52(8):634–642, 1996.
- [86] R. N. Parkins et al. The effects of alloying additions to ferritic steels upon stress corrosion cracking resistance. *Corrosion*, 37(11):650–664, 1981.
- [87] R. N. Parkins et al. Stress corrosion cracking characteristics of a range of pipeline steels in carbonate-bicarbonate solution. *Corrosion*, 49(12):951–966, 1993.
- [88] R. B. Rebak und Z. Szklarska-Smialowska. Influence of stress intensity and loading mode on intergranular stress corrosion cracking of alloy 600 in primary waters of pressurized water reactors. *Corrosion*, 50(5):378–393, 1994.
- [89] G. Sui et al. Stress corrosion cracking of alloy 600 and alloy 690 in hydrogen/steam at 380 °C. *Corrosion Science*, 39(3):565–587, 1997.
- [90] D. A. Jones. Localized surface plasticity during stress corrosion cracking. *Corrosion*, 52(5):356–362, 1996.
- [91] R. Braun. Slow strain rate testing of aluminium alloy 7050 in different tempers using various synthetic environments. *Corrosion*, 52(6):467–474, 1997.
- [92] A. Conde et al. Characterization of the SCC behaviour of 8090 Al-Li alloy by means of the slow strain rate technique. *Corrosion Science*, 40(1):91–102, 1998.
- [93] B. Sarkar et al. The effect of copper content and heat treatment on the stress corrosion characteristics of Al-6Zn-2Mg-X Cu alloys. *Met. Trans.*, 12A(11):1939–1943, 1981.
- [94] H. Vogt und M. O. Speidel. Stress corrosion cracking of tow aluminium alloys: A comparison between experimental observations and data based on modelling. *Corrosion Science*, 40(2-3):251–270, 1998.
- [95] G. L. Bianchi und J. R. Galvele. Stress corrosion cracking of pure copper and pure silver in gaseous environments. *Corrosion Science*, 34(9):1411–1422, 1993.

- [96] A. Parthasarathi und N. W. Polan. Stress corrosion cracking of copper alloys: The effects of corrosion potential and tarnishing characteristics. *Corrosion*, 43(12):747–755, 1987.
- [97] J. Rückert. Spannungsrißkorrosion an Kupferlegierungen. *Materials and Corrosion*, 47:71–77, 1996.
- [98] J. Salmond und A. Atrens. SCC of copper using the linearly increasing stress test. *Scripta Met. Mat.*, 26:1447–1450, 1992.
- [99] K. Sieradzki et al. The relationship between dealloying and transgranular stress corrosion cracking of Cu-Zn and Cu-Al alloys. *J. Electrochem. Soc.*, 134(7):1635–1639, 1987.
- [100] K. Sieradzki und J. S. Kim. Etch pitting and stress-corrosion cracking of copper. *Acta metall. mater.*, 40(4):625–635, 1992.
- [101] Y. Suzuki und Y. Hisamatsu. Stress corrosion cracking of pure copper in dilute ammoniacal solutions. *Corrosion Science*, 21(5):353–368, 1981.
- [102] C. J. van der Wekken. The role of mass transport in the stress-corrosion cracking mechanism of Cu-25 at. pct Au single crystals in chloride solutions. *Met. Mat. Trans.*, 28A(11):2363–2369, 1997.
- [103] E. A. Ashour und B. G. Ateya. The effect of phosphates on the susceptibility of α -brass to stress corrosion cracking in sodium nitrite. *Corrosion Science*, 37(3):371–380, 1995.
- [104] S. S. Birley und D. Tromans. Ammoniacal stress corrosion cracking of alpha-brass. *Corrosion*, 27(7):297–311, 1971.
- [105] A. J. Forty und P. Humble. The influence of surface tarnish on the stress-corrosion of α -brass. *Phil. Mag.*, 8:247–264, 1963.
- [106] C. M. Giordano et al. The effect of Cu^{2+} concentration on the stress corrosion cracking susceptibility of α -brass in cupric nitrate solutions. *Corrosion Science*, 39(10-11):1915–1923, 1997.
- [107] V. R. Gouda et al. Effect of pH on the stress corrosion cracking of α -brass in chlorate solution. *Br. Corrosion J.*, 18(1):40–46, 1983.
- [108] D. Hardie und K. Ebtehaj. Stress corrosion cracking of α - β brass in chloride containing waters. *Br. Corrosion J.*, 22(3):202–206, 1987.
- [109] T. P. Hoar. Stress corrosion cracking. *Corrosion*, 19(10):331–338, 1963.

- [110] T. P. Hoar und C. J. L. Booker. The electrochemistry of the stress-corrosion cracking of alpha brass. *Corrosion Science*, 5:821–840, 1965.
- [111] T. P. Hoar und G. P. Rothwell. The potential-pH diagram for a copper-water-ammonia system: Its significance in the stress corrosion cracking of brass in ammoniacal solutions. *Electrochimica Acta*, 15:1037–1045, 1970.
- [112] H. E. Johnson und J. Leja. Surface chemical factors in the stress-corrosion cracking of alpha brass. *Corrosion*, 22(6):178–189, 1966.
- [113] M. Kermani und J. C. Scully. The role of the tarnish film in the stress corrosion crack propagation process in α -brass in neutral ammoniacal solutions. *Corrosion Science*, 19:111–122, 1979.
- [114] M. Kermani und J. C. Scully. Fractographic aspects of the stress corrosion cracking of α -brass in 15N ammonia solutions. *Corrosion Science*, 19:489–506, 1979.
- [115] M. Kermani und J. C. Scully. The effect of strain-rate upon stress corrosion crack velocity in α -brass in ammoniacal solutions. *Corrosion Science*, 19:89–110, 1979.
- [116] C. K. Lee und H. C. Shih. Effect of halide ions on electrochemical behaviour and stress corrosion cracking of 67/33 α -brass in aqueous environments. *Corrosion*, 52(9):690–696, 1996.
- [117] X. Luo und J. Yu. The inhibition of the stress corrosion cracking of 70/30 brass in nitride solution with additions of alloying arsenic and arsenic anions. *Corrosion Science*, 38(5):767–780, 1996.
- [118] S. P. Lynch. Concerning the mechanism of transcrystalline stress-corrosion cracking of α -brass. *Sripta Metallurgica*, 18:321–326, 1984.
- [119] E. Mattsson. Stress corrosion in brass considered against the background of potential/pH diagrams. *Electrochimica Acta*, 3:279–291, 1961.
- [120] A. J. McEvily und A. P. Bond. On the initiation and growth of stress corrosion cracks in tarnished brass. *J. of Electrochem. Soc.*, 112(2):131–138, 1965.
- [121] T. R. Pinchback et al. Stress corrosion cracking of alpha brass in a tarnishing ammoniacal environments: Fractography and chemical analysis. *Met. Trans.*, 6A(8):1479–1483, 1975.

- [122] E. N. Pugh und A. R. C. Westwood. Complex ions and stress-corrosion cracking in α -brass. *Phil. Mag.*, 13:167–183, 1966.
- [123] T. Sharabi et al. Stress-corrosion cracking of alpha-brass without copper oxidation. *J. Electrochem. Soc.*, 140(2):348–352, 1993.
- [124] D. Tromans. Copper and zinc equilibria in concentrated ammonia solutions: Relevance to stress corrosion cracking of alpha-brass. *Corrosion Science*, 39(7):1307–1309, 1997.
- [125] W. Allertshammer. Spannungsrißkorrosion an CuZn-Legierungen in sulfathaltigem Leitungswasser. *Materials and Corrosion*, 46:539–544, 1995.
- [126] B. G. Ateya et al. Stress corrosion behaviour of α -Aluminium bronze in saline water. *Corrosion*, 50(1):20–25, 1994.
- [127] J. A. Beavers und E. N. Pugh. The propagation of transgranular stress corrosion cracks in admiralty metal. *Met. Trans.*, 11A(5):809–820, 1980.
- [128] M. J. Kaufman und J. L. Fink. A closer look at the transgranular stress corrosion cracking of Cu-30Zn in cuprous ammonia. *Met. Trans.*, 18A(8):1539–1542, 1987.
- [129] G. S. Duffó und J. R. Galvele. Stress corrosion cracking of Ag-20Au in HClO₄, AgClO₄, and KCl solutions by surface mobility. *Met. Trans.*, 24A(2):425–433, 1993.
- [130] G. S. Duffó und J. R. Galvele. The surface mobility-stress corrosion cracking mechanism: Ag-15Pd alloy in Na₃PO₄, Na₄P₂O₇ and NaOH solutions. *Corrosion Science*, 34(1):79–92, 1993.
- [131] E. I. Meletis und R. F. Hochman. The crystallography of stress corrosion cracking in face centered cubic single crystals. *Corrosion Science*, 24(10):843–862, 1984.
- [132] C. Monticelli et al. Stress corrosion cracking behaviour of some aluminium-based metal matrix composites. *Corrosion Science*, 39(10-11):1949–1963, 1997.
- [133] M. Islam et al. Stress corrosion cracking behaviour of 90/10 Cu-Ni alloy in sodium sulfide solutions. *Corrosion*, 47:260–268, 1991.
- [134] J. M. Popplewell. The effect of iron on the stress corrosion resistance of 90/10 cupro-nickel in ammoniacal environment. *Corrosion Science*, 13:593–603, 1973.

- [135] H. Gao et al. Correlation between hydrogen induced cracking initiation sites and critical stress intensity factors. *Fatigue Fract. Engng. Mater. Struct.*, 17(9):1069–1074, 1994.
- [136] A. Miyasaka und H. Ogawa. Corrosion performance and application limits of corrosion-resistant alloys in oilfield services. *Corrosion*, 51(3):239–247, 1995.
- [137] R. N. Parkins. Stress corrosion test methods. *Br. Corrosion J.*, 7(7):155–167, 1972.
- [138] R. E. Butler. Hydrogen embrittlement of high-strength alloys in marine environments. *Proc. Conf. on Marine Engineering with Copper Alloys, The Metal Soc.*, pages 79–84, 1988.
- [139] H. Blumenauer und G. Pusch. *Technische Bruchmechanik*. Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig, 3. edition, 1993.
- [140] DKI. *Werkstoffe für Seewasser-Rohrleitungssysteme*. Deutsches Kupfer-Institut DKI.
- [141] K. Dies. *Kupfer und Kupferlegierungen in der Technik*. Springer, 1967.
- [142] N.N. *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*. Weinheim, 5. edition, 1986.
- [143] DKI. *Schriften*. Deutsches Kupfer-Institut DKI.
- [144] T. B. Massalski. *Binary Alloy Phase Diagrams*. ASM International, 2. edition, 1992.
- [145] DKI. *Kupfer-Nickel-Legierungen – Eigenschaften, Bearbeitung, Anwendung*. Deutsches Kupfer-Institut DKI.
- [146] DKI. *Kupfer-Nickel-Zink-Legierungen – Neusilber*. Deutsches Kupfer-Institut DKI.
- [147] DKI. *Kupfer-Nickel-Legierungen*. Deutsches Kupfer-Institut DKI.
- [148] G. Petzow und G. Effenberg. *Ternary Alloys*. VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim, 1991.
- [149] Landolt-Börnstein. *Zahlenwerte und Funktionen*. Springer, 1964.
- [150] DKI. *Grundlegende korrosionschemische Eigenschaften von Kupferwerkstoffen*. Deutsches Kupfer-Institut DKI.

- [151] DKI. *Kupfer-Zink-Legierungen – Messinge und Sondermessinge*. Deutsches Kupfer-Institut DKI.
- [152] DKI. *Kupfer-Aluminium-Legierungen – Eigenschaften, Herstellung, Verarbeitung, Verwendung*. Deutsches Kupfer-Institut DKI.
- [153] G. Petzow. *Metallographisches, keramographisches, plastographisches Ätzen*. Gebrüder Bornträger, Berlin, 6. edition, 1994.
- [154] Ž. P. Pastuchova und A. G. Rachštdt. *Federlegierungen aus NE-Metallen*. VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig, 1986.
- [155] R. J. Grylls. Dissertation: Strengthening mechanisms in a high-strength cupronickel alloy. *The University of Birmingham*, 1996.
- [156] P. Villers und A. Prince. *Handbook of Ternary Alloy Phase Diagrams*. ASM International, 1995.
- [157] Patent WO 90/11381, GB 9000396, C22C 9/06. *Copper Nickel Alloy, in Particular for use in a marine environment*, 1990.
- [158] DIN 50133. Härteprüfung nach Vickers, Feb. 1985.
- [159] J. A. Carew und M. Islam. Erosion corrosion of copper- and nickel-based alloys in polluted seawater. *Mater. Perform.*, 34(4):54–57, 1995.
- [160] A. Schüssler und H. E. Exner. The corrosion of nickel-aluminium bronzes in seawater. – II. The corrosion mechanism in the presence of sulphide pollution. *Corrosion Science*, 34(11):1803–1815, 1993.
- [161] A. Schüssler und H. E. Exner. The corrosion of nickel-aluminium bronzes in seawater – I. Protective layer formation and the passivation mechanism. *Corrosion Science*, 34(11):1793–1802, 1993.
- [162] J. N. Al-Hajji und M. R. Reda. Corrosion of Cu-Ni alloys in sulfide-polluted seawater. *Corrosion*, 49(10):809–820, 1993.
- [163] J. N. Al-Hajji und M. R. Reda. The corrosion of copper-nickel alloys in sulfide-polluted seawater: The effect of sulfide concentration. *Corrosion Science*, 34(1):163–177, 1993.
- [164] J. N. Al-Hajji und M. R. Reda. The conflicting roles of complexing agents on the corrosion of copper-nickel alloys in sulfide polluted seawater. *J. Electrochem. Soc.*, 141(6):1432–1439, 1994.

- [165] R. O. Müller. Corrosion in sea water cooling systems and corrosion tests with Al-brass in sulfide and iron-containing water. *Proc. 8th Int. Congr. on Metallic Corrosion*, Bd. 2:1470–1475, 1981.
- [166] J. F. Bates und J. M. Popplewell. Corrosion of condenser tube alloys in sulfide contaminated brine. *Corrosion*, 31(8):269–275, 1975.
- [167] F. P. Ijsseling. The application of the polarization resistance method to the study of the corrosion behaviour of CuNi10Fe in sea-water. *Corrosion Science*, 14:97–110, 1974.
- [168] F. Mansfeld et al. The corrosion behaviour of copper alloys, stainless steels and titanium in seawater. *Corrosion Science*, 36(12):2063–2095, 1994.
- [169] H. Schumann. *Metallographie*. VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig, 11. edition, 1987.

LITERATURVERZEICHNIS

Abkürzungen und Formelzeichen

Abkürzung	Erläuterung
a	Konzentration in mol l^{-1}
A	Dehnung in %
A_k	Korngrößenanalyse, Kreisfläche in mm^2
D	C-Ring-Test, Außendurchmesser des unbelasteten Rings in mm
D_f	C-Ring-Test, Außendurchmesser des belasteten Rings in mm
DMS	Dehnungsmeßstreifen
d	C-Ring-Test, mittlerer Durchmesser $D - t$ des Ringes in mm
E	Elastizitätsmodul, E-Modul in GPa
EDX	Energiedispersive Röntgenanalyse
F	Faradaykonstante, $9.648524 \cdot 10^4 \text{ A s mol}^{-1}$
Gew.-%	Gewichtsprozent
k	Korngrößenanalyse, Zahl der Körner im Kreis
kfz	kubisch flächenzentriert
krz	kubisch raumzentriert
hex	hexagonal
i	Stromdichte in A mm^{-2}
I	Strom in A
m	bei der Korrosion aufgelöste Metallmasse in g
M	Molmasse in g mol^{-1}
MAK	maximale Arbeitsplatz-Konzentration
n	Korngrößenanalyse, Zahl der Körner auf dem Kreisrand
p	Druck in bar
π	die Zahl Pi
Q	Ladung in A s

ANHANG . ABKÜRZUNGEN UND FORMELZEICHEN

Abkürzung	Erläuterung
R	allgemeine Gaskonstante, $8.314472 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$
REM	Raster-Elektronen-Mikroskop
R_m	Zugfestigkeit in MPa
R_p	Streckgrenze in MPa
RT	Raumtemperatur
σ	Spannung in MPa
SpRK	Spannungsrißkorrosion
SSRT-Test	<u>S</u> low <u>S</u> train <u>R</u> ate <u>T</u> ensile-Test
t	C-Ring-Test, Wandstärke des Ringes
T	Temperatur in °C oder K
U_0^*	Standardelektrodenpotential in V
U_H^*	Standardwasserstoffelektrodenpotential in V
vol.-%, Vol.-%	Volumenprozent
V	Korngrößenanalyse, Vergrößerung
wt.-%	Gewichtsprozent
z	Ladungszahl
Z	C-Ring-Test, Korrekturfaktor

Lebenslauf

Name: Norbert Hort
Geburtsdatum: 14.06.1964 in Osterode am Harz
Familienstand: ledig
Staatsangehörigkeit: deutsch

Schul Ausbildung und Schulabschluß

08/1970 - 07/1974 Grundschule Bad Lauterberg im Harz
08/1974 - 06/1984 Ernst-Moritz-Arndt-Gymnasium, Herzberg am Harz
14.06.1984 Abitur

Wehrdienst

07/1984 - 09/1985 Panzergrenadierbataillon 12, Osterode/Harz

Studium und Studienabschluß

10/1985 - 06/1994 TU Clausthal, Studium der Werkstoffwissenschaften
Diplomarbeit: Untersuchungen zum Einfluß einer
isochronen Wärmebehandlung auf den elektrischen
Widerstand von gasverdünsten und stranggepreßten
Magnesium- und Magnesium-Calcium-Legierungen,
TU Clausthal, Karlsuniversität Prag
20.06.1994 Dipl.-Ing. Werkstoffwissenschaften

BerufsTätigkeit

07/1994 - 06/1999 Institut für Werkstoffkunde und Werkstofftechnik, TU
Clausthal, wiss. Mitarbeiter, Tätigkeiten im Bereich
Lehre und Forschung
08/1999 - 06/2000 selbständige Tätigkeit im Bereich Informationstech-
nologie, Beratung
seit 07/2000 wiss. Mitarbeiter am Institut für Werkstoffforschung
in der GKSS Forschungszentrum Geesthacht GmbH

